UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
Mar 19 '65

ÖSTERREICHISCHE AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE KLASSE

MONATSHEFTE FÜR CHEMIE

UND VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN VON
L. EBERT UND F. WESSELY

SCHRIFTLEITUNG
F. GALINOVSKY

80. BAND, 3. HEFT
MIT 19 TEXTABBILDUNGEN
(AUSGEGEBEN IM JUNI 1949)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1949

Mh. Chem.

Verbindung nicht möglich. Die genannten Autoren nahmen an, daß die beobachtete Violettfärbung auf die intermediäre Bildung von Chromylbromid zurückzuführen sei und benützten diese Farbreaktion als Nachweis geringer Mengen Chromylchlorids. Die Färbung soll sogar quantitativ auswertbar sein.

Die Annahme der Flüchtigkeit des Chromylbromids durch die Autoren beruht lediglich auf einem Analogieschluß zum Chromylchlorid. Es ist auch nicht bewiesen, daß die beobachtete Violettfärbung bei den Versuchen zur Darstellung des Chromylbromids tatsächlich auf der Bildung dieser Verbindung beruht. Es wäre auch möglich, daß diese nur wenig haltbare intensive Färbung auf der Bildung von Komplex- oder Anlagerungsverbindungen beruht, etwa ähnlich der Violettfärbung, die sich beim Versetzen von Kupfersalzlösungen mit konz. Bromwasserstoffsäure ausbildet; diese ist auch nicht auf die zuerst anzunehmende Bildung von Kupfer-I-bromid zurückzuführen. Da sowohl beim Chrom wie beim Kupfer leicht Komplexverbindungen entstehen, ist das Auftreten der Violettfärbung nicht als ein unbedingter Beweis für die Bildung von Chromylbromid zu werten.

Ich ging zu Beginn meiner Versuche zur Darstellung des Chromylbromids von der Annahme aus, daß die Substanz, zumindest bei ihrer Bildung in Gegenwart anderer Verbindungen, bei Zimmertemperatur nur wenig beständig ist. Ich wollte daher versuchen, die Verbindung bei niedriger Temperatur durch Einwirkung von überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid zu erhalten.

Die Einhaltung einer Temperatur von etwa — 70° C in einer größeren Apparatur bedingt erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, wenn einerseits keine Kältekammer genügender Größe zur Verfügung steht, anderseits aber sehr starke Temperaturanstiege an den Verbindungsstellen der in Dewargefäßen gekühlten Apparateteile vermieden werden sollen, um an diesen Stellen Zersetzungen zu vermeiden. Es war nicht möglich, diese Temperaturanstiege völlig zu verhindern, doch konnten sie dadurch weitgehend herabgesetzt werden, daß die möglichst kurz gewählten Glasverbindungen zwischen den einzelnen Gefäßen mit Kupferdrahtwicklungen umgeben wurden, deren starke Endungen in die Kältemischungen eintauchten. Bei einzelnen Operationen wurde auf den Kupferdraht flüssige Luft aufgetropft und dadurch eine äußerst wirksame Kühlung erzielt.

Es zeigte sich schon bei einem Vorversuch, daß der Körper, der durch Einwirkung von überschüssiger, wasserfreier flüssiger Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid bei — 60 bis — 70° C entsteht, nicht flüssig und nicht destillabel ist, sondern daß sich eine dunkel gefärbte feste Substanz bildet. Unmittelbar bei der ersten Einwirkung der flüssigen Bromwasserstoffsäure auf das Chromylchlorid tritt die

schon von *Fry* beobachtete Violettfärbung auf. Es entstehen dabei auch geringe Mengen eines violetten Dampfes, der sich jedoch nach Übersaugen in eine gekühlte Ausfriertasche sofort dunkel färbt und eine feste Substanz abscheidet.

Diese Beobachtung führte zu dem Schluß, daß es sich bei der intensiven Violettfärbung lediglich um die Bildung einer sehr labilen Zwischenverbindung handelt, die selbst bei sehr tiefen Temperaturen nicht beständig ist. Es gelang nämlich auch durch Kühlung mit flüssiger Luft nicht, aus dem violetten Dampf eine einheitliche Substanz auszufrieren. Es tritt auch bei diesen Temperaturen Abscheidung eines dunkel gefärbten Festkörpers und davon getrennte Kristallisation von überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf. Der Festkörper läßt sich nicht wieder unzersetzt verdampfen. Es scheint sich demnach um eine Additions- oder Komplexverbindung von Chromylchlorid (oder Chromylbromid) mit überschüssigem Bromwasserstoff zu handeln, die noch bei Temperaturen von — 60 bis — 70° C einen sehr erheblichen Dampfdruck besitzt.

Bei den Vorversuchen wurde die im Reaktionsgefäß entstandene feste Substanz durch Evakuieren von der überschüssigen Bromwasserstoffsäure befreit und unter Aufrechterhaltung eines Vakuums von etwa 0,1 mm Hg allmählich auf Zimmertemperatur gebracht. Durch vorgelegte, mit flüssiger Luft gekühlte Ausfriertaschen war die Möglichkeit gegeben, eventuell beim Erwärmen auftretende flüchtige Verbindungen neben der Bromwasserstoffsäure abzufangen.

Anschließend habe ich verschiedene Versuche unternommen, die auf diese Weise gewonnene Substanz unter völligem Ausschluß der Luftfeuchtigkeit aus wasserfreien Lösungsmitteln umzukristallisieren. Die Auswahl der für diesen Zweck brauchbaren Lösungsmittel ist von vornherein nur klein, da die Chromylhalogenide als starke Oxydationsmittel mit vielen organischen Verbindungen reagieren und sich in allen wasserähnlichen Lösungsmitteln sofort zersetzen. Es war daher leider nicht möglich, ein zum Umkristallisieren oder zur Bestimmung des Molekulargewichtes brauchbares Lösungsmittel zu finden, da die feste Substanz in den wenigen zur Verfügung stehenden, wie Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff, viel zu wenig löslich ist.

Die Hygroskopizität der gebildeten Verbindung ist sehr groß. Sie zersetzt sich schon beim Zutritt geringster Mengen feuchter Zimmerluft unter starker Bromentwicklung und Bildung einer zähen, braunen Flüssigkeit.

Die Sublimation im Hochvakuum erwies sich ebenfalls als undurchführbar. Die Substanz beginnt sich bei 103° (gemessen im Luftbad) unter lebhafter Bromentwicklung zu zersetzen und hinterläßt nach längerem Erhitzen gut kristallisiertes schwarzes Cr_2O_3, welches sich bei der Analyse als frei von allen Verunreinigungen (Cl und Br) erwies.

Aus den beschriebenen Vorversuchen ging die Notwendigkeit

1. einer exakten und schnellen Analysenmethode für die Chromylhalogenide und

2. einer zuverlässigen Methode zur Darstellung größerer Mengen Bromwasserstoffsäure, die völlig rein und trocken sein muß, hervor.

Nach Prüfung der Brauchbarkeit verschiedener Analysenmethoden wurde dann bei allen Analysen der folgende Weg beschritten, der sich als zuverlässig erwies:

Eintragen der Substanz in schwefelige Säure unter starkem Umschütteln, Auffüllen in einem Meßkolben.

a) *Chrom*: Entnahme eines aliquoten Teiles, Versetzen mit festem Alkali bis zur stark alkalischen Reaktion, Zugabe von 30%igem Wasserstoffsuperoxyd, Verkochen des überschüssigen Peroxyds, Ansäuern mit Schwefelsäure und jodometrische Titration des Chromats.

b) *Halogen*: Ein zweiter Teil wird alkalisch gemacht, vorsichtig mit einem möglichst geringen Überschuß Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, kurz aufgekocht, mit Salpetersäure angesäuert, Cl′, Br′ mit Silbernitratlösung gefällt und durch indirekte Analyse bestimmt.

Ein geringer, nach dem Aufkochen verbliebener Rest Wasserstoffsuperoxyd schadet bei der Silbernitratfällung nicht, wenn genügend Salpetersäure zugegeben wurde.

Versuche zur analytischen Trennung von Cl′ und Br′ unter den gegebenen Bedingungen durch Oxydation des Br′ und Entfernung als Bromaceton sowie der Br′-Bestimmung nach *Lang*[5] ergaben zu ungenaue Werte (± 2% bzw. ± 1,8%). Ebenso erwies sich die $KBrO_3$-Oxydation als zu ungenau.[6] Die direkte Summenbestimmung von Cl′ und Br′ nach *Mohr* und *Volhard* ergaben keinen klar erkennbaren Umschlagspunkt. Gute Summenwerte konnten dagegen nach Reduktion des Chromits mit schwefeliger Säure und Fällen mit Ammoniak als Chromhydroxyd erhalten werden.

Bei direkter Einbringung der Substanz in salpetersaure Silbernitratlösung ergaben sich hohe Bromverluste, die bis zu 0,7% bestimmt wurden.

Nach anfänglicher Verwendung der Darstellungsmethode von Bromwasserstoffsäure aus rotem Phosphor und Bromwasser[7] wurde diese Methode zugunsten der Darstellung aus Tetralin und Brom[8] verlassen,

[5] *R. Lang*, Z. anorg. allg. Chem. **144**, 75 (1925).

[6] *Van der Meulen*, Chem. Weekbl. **28**, 82, 238 (1931); vgl. Z. analyt. Chem. **39**, 81 (1900). [Für die Bestimmung von geringen Mengen Br′ neben Cl′ ist die elektrometrische Titration nicht geeignet. *Clark*, J. chem. Soc. London **1926**, 749.]

[7] *Fileti* und *Crosa*, Gazz. chim. Ital. **21**, 64 (1891). — *Hinrichsen*, Liebigs Ann. Chem. **336**, 1904 (1899). — *Moles*, J. Chim. physique **14**, 398 (1916).

[8] *Klemenc*, Behandlung und Reindarstellung von Gasen. Leipzig: Akad. Verlagsgesellschaft. — Vgl. *Baxter*, Z. anorg. allg. Chem. **50**, 389 (1906). — *Travers*, Experimentelle Untersuchung von Gasen, S. 51. — Darstellung aus den Elementen vgl. *Merz* und *Holzmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 867 (1889).

da bei erster Methode immer geringe Mengen flüchtiger Phosphorverbindungen entstanden, die sich nur sehr schwer kondensieren ließen. Mitgerissenes Tetralin wurde in einer Tasche aufgefangen, der Bromwasserstoff über Paraffin von Tetralin und in Türmen, mit *Raschig*-Ringen und rotem Phosphor beschickt, von Brom befreit und anschließend über einer insgesamt etwa 1 m hohen Säule von gekörntem Calciumbromid getrocknet. Die letzten Wasserspuren wurden über Eisen-III-bromid entfernt. Anschließend wurde der Bromwasserstoff in acht aufeinanderfolgenden Waschflaschen, die jeweils um 10° tiefer gekühlt waren, weitgehend von Fremdgasen durch Ausfrieren gereinigt. Aus der letzten, graduierten Ausfriertasche konnte der inzwischen verflüssigte Bromwasserstoff durch ein am Boden angebrachtes Rohr in gemessener Menge in das Reaktionsgefäß eingesaugt werden. Durch schwaches Ansaugen am Ende der Apparatur, die noch durch eine weitere Ausfriertaschenreihe und Trockenmittel gesichert war, wurde ein gleichmäßiges Strömen des Bromwasserstoffes erreicht, wobei im Gasentwicklungskolben etwa ein Überdruck von 10 bis 15 mm, am Ende der Apparatur ein Unterdruck von etwa 20 mm Quecksilbersäule aufrechterhalten wurde.

Nach verschiedenen apparativen Änderungen wurde durch mehrmaliges Behandeln des ersten Reaktionsproduktes von Chromylchlorid mit flüssiger Bromwasserstoffsäure mit einem Überschuß von Bromwasserstoff, Kochen am Rückflußkühler und Absaugen der Säure ein weitgehend mit Chromylbromid angereichertes Produkt erhalten. Es fand dabei die im experimentellen Teil beschriebene Apparatur und Arbeitsweise Anwendung. Alle Operationen wurden im Temperaturintervall zwischen etwa — 80° C und dem Kochpunkt der Bromwasserstoffsäure, — 67°, ausgeführt. Am Ende der Reaktionsfolge wurde die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch sorgfältiges Evakuieren verdampft und das Reaktionsprodukt im Vakuum allmählich auf Zimmertemperatur gebracht. Die gewonnene Substanz wurde unter Feuchtigkeitsausschluß in Wägegläschen überführt und wie oben beschrieben analysiert. Die Umfüllmanipulationen wurden in einem mit Silicagel beschickten Exsikkator und unter Vakuum mit Hilfe von langen Pinzetten, welche durch seitliche Tuben in abgedichteten Gummischläuchen eingeführt waren, durchgeführt, um auf diese Weise die Luftfeuchtigkeit fernzuhalten.

Die nachstehend zusammengestellten Analysenresultate zeigen, daß mit fortschreitender Verbesserung der Apparatur und durch Anwendung eines großen Überschusses an Bromwasserstoffsäure Produkte höheren Gehaltes an Chromylbromid erhalten werden konnten. Während bei den ersten Versuchen Substanzen mit zu hohen Chromgehalten resultierten, die vermutlich auf die Bildung von Polymerisaten unter Halogen-

abspaltung und auf einen Gehalt an Chromoxyden zurückzuführen sind, wurden bei den späteren Versuchen mit einem großen Überschuß an Bromwasserstoffsäure Produkte mit einem relativ zu niedrigen Gehalt an Chrom gefunden. Diese Analysenergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich dabei um Mischkristalle mit Bromwasserstoffsäure oder Brom handeln könnte, durch deren Beimengung die relativ niedrigen Chromwerte erklärt werden können. Diese Annahme läßt sich auch durch die Beobachtung erhärten, daß die Substanzen im Vakuum über scharf getrocknetem Silicagel bei Zimmertemperatur, insbesondere bei Belichtung, geringe Mengen Brom abspalten.

Die reinsten erhaltenen Substanzen waren tief dunkel gefärbt (braunrot bis schwarz) und schön kristallisiert, die Intensität der Färbung war nicht wesentlich temperaturabhängig (— 80° bis + 20° C). Die Kristalle zerfließen an der Luft sehr schnell, können jedoch unter gutem Feuchtigkeitsabschluß längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Bei Aufbewahrung im Licht spaltet die Substanz geringe Mengen Brom ab. Diese Zersetzung tritt in der Dunkelheit nicht ein. Ein Schmelzpunkt konnte nicht festgestellt werden, da sich der Körper beim Erwärmen, auch im Vakuum, zu schwarzem, schön kristallinem Chromoxyd zersetzt. Die Verbindung wirkt als sehr kräftiges Oxydationsmittel und ist in den anwendbaren, nicht wasserähnlichen Lösungsmitteln, wie Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, nur sehr wenig mit dunkelvioletter Farbe löslich. Diese Färbung verändert sich in kurzer Zeit unter Zersetzung der Substanz nach rotbraun.

Experimenteller Teil.

Nach verschiedenen Veränderungen im Laufe der Versuche zur Reinigung des Chromylbromids wurde die nachstehend skizzierte Apparatur verwendet, mit deren Hilfe diese Operationen am leichtesten ausgeführt werden konnten.

Als Reaktionsgefäß diente ein Jenaer Glassintertiegel, der an seinem oberen Ende zu einer Schliffhülse verlängert war und unter dem Sinter einen Schliffkern trug. Unter dem Sinter war ein sorgfältig aufgeschliffener Rundkolben mit Absaugrohr und Hahn angebracht. Der ober dem Tiegel befindliche Aufsatz war mit einem KPG-Rührer, einem Einleiterohr für die flüssige Bromwasserstoffsäure, einem Tropftrichter, dessen Zulaufrohr zugleich als Innenrohr des Rückflußkühlers ausgebildet war, einem Filterstäbchen und einem Absaugrohr versehen. Alle diese Teile waren entweder durch sorgfältigst nachgeriebene Schliffe oder durch Einschmelzungen miteinander verbunden. Als Rückflußkühler diente ein Dewargefäß, welches am Boden einen mit Schliff versehenen, auf das Kühlrohr passenden Tubus trug. Nach Beschickung mit fester Kohlensäure und Äther war es damit ohne Schwierigkeiten möglich, die lebhaft siedende Bromwasserstoffsäure nahezu vollständig wieder zu kondensieren.

Als Beispiel für die Ausführungsform der Versuche in der beschriebenen Apparatur nachstehende Vorschrift (die Versuchsausführungen sind in der Tabelle schlagwortartig zusammengefaßt):

In das Reaktionsgefäß wurden bei verschlossenen Hähnen *1*, *2* und *3* durch Ansaugen bei *4* 150 ccm flüssige Bromwasserstoffsäure übergesaugt. Dann wurde Hahn *5* geschlossen und aus dem Tropftrichter durch Öffnen von Hahn *3* 15 ccm Chromylchlorid (entspricht einem etwa 10fachen Über-

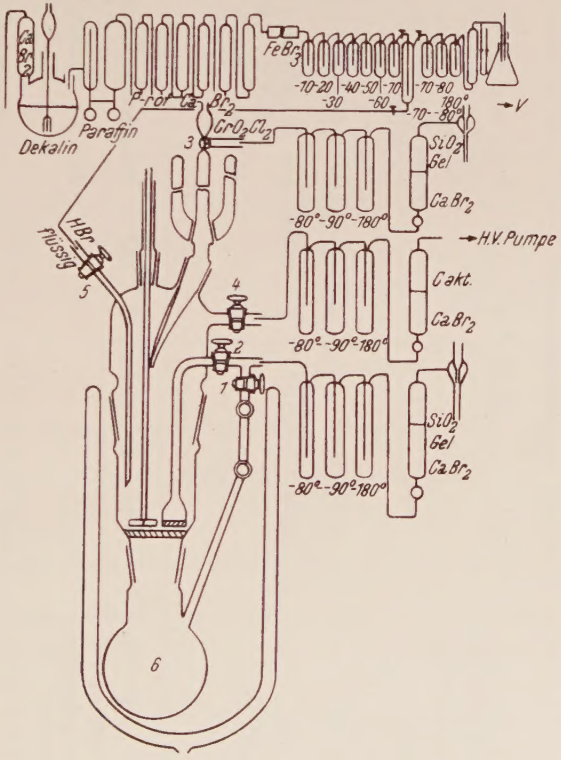


Abb. 1.

schuß von HBr) unter lebhaftem Rühren zufließen gelassen. Es tritt sofort eine intensive Violettfärbung auf. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine dunkel gefärbte feste Substanz ab. Die Bromwasserstoffsäure im Reaktionsgefäß wurde nun durch vorsichtiges Erwärmen des Kältegemisches im Dewargefäß zum Kochen gebracht, wobei *4* geschlossen und *3* zu den Waschflaschen hin offen gehalten wurde. Die auf *3* folgenden Ausfriertaschen waren sorgfältig gekühlt. Die Erwärmung des Dewarinhaltes wurde durch vorsichtiges Anwärmen eines eingehängten U-förmigen, dicken Kupferdrahtes bewerkstelligt, dessen einer Schenkel im Dewargefäß hing, während der zweite in ein Gefäß mit handwarmem Wasser vorsichtig eingetaucht wurde. Nach 15 bis 20 Min. wurde durch Zufügen von frischem Trockeneis zur Kälte-

Tabelle 1.

Versuch Nr.	Apparat Nr.	Art der Versuchsausführung	Zahl der Analysen	Mittelwert Cr in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Cl in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Br in %	Bemerkungen:
1	1	Bei — 60° CrO_2Cl_2 zu HBr zugefügt. Geringer Überschuß HBr. Bei + 60° im Hochvak. getrocknet.	5	33,59	3	32,22	3	11,06	Substanz nicht einheitlich. Entspricht einem Gemisch von zirka 70,39% CrO_2Cl_2 + 29,61% CrO_2Br_2. (Bei Berechnung auf Chlor: 29,95% Cr, 32,22% Cl, 19,41% Br, 19,43% O theor.)
2	1	Zuerst wie oben, dann bei + 25° im Hochvak. getrocknet.	3	31,47	3	21,71	3	19,94	Bei Berechnung auf Chlor: 47,43% CrO_2Cl_2 + 52,57% CrO_2Br_2. Auf Br: 69,58% CrO_2Cl_2 + 30,42% CrO_2Br_2.
3	1	Zuerst wie oben. Bei — 60° bis — 65° im Hochvak. getrocknet. Dann auf Zimmertemp. gebracht.	3	29,10	2	33,64	2	15,85	Berechnung auf Cl: 73,49% CrO_2Cl_2 + + 26,51% CrO_2Br_2. Auf Br: 75,82% CrO_2Cl_2 + 24,18% CrO_2Br_2.
4	1	Zuerst wie oben. Bei — 60° bis — 65° im Hochvak. getrocknet.	4	29,10	2	33,71	2	17,96	Analysenproben bei — 60° entnommen, in einem kleinen Dewar gewogen, in KOH unter Kühlung gelöst. Bei Berechnung auf Chlor: 73,65% CrO_2Cl_2 + 26,35% CrO_2Br_2.

5	1	CrO_2Cl_2 in einen großen Überschuß HBr eingetragen. Bei — 60° bis — 80° abgedampft, nach 30 Min. Einwirkung der HBr.	2	17,35	2	0,602	1	69,61	Die Probe wurde bei — 60° in ein Glasröhrchen eingeschmolzen. Zur Analyse wurde das Röhrchen unter schwefliger Säure geöffnet.
6	1	Versuchausführung wie bei 5. Substanz dann auf Zimmertemp. gebracht und über Silicagel aufbewahrt.	6	17,12	4	0,116	3	69,70	
7	2	CrO_2Cl_2 in überschüssige HBr eingetragen. Am Rückflußkühler 20 Min. gekocht. Bei — 60° bis — 80° im Vak. eingedampft. Über Silicagel im Vak. auf Zimmertemp. gebracht.	1	14,87	1	0,052	1	66,48	
8	3	In eine 10 vol.-%ige Lösung von CrO_2Cl_2 in Schwefelkohlenstoff bei bei — 60° durch 1 Stunde einen lebhaften Strom HBr eingeleitet. Dabei Temp.-Anstieg bis — 20°. HBr und CS_2 im Vak. abgedampft. Substanz über Silicagel im Vak. getrocknet.	2	14,65	2	0,573	2	65,65	Substanz wesentlich heller als bei den vorangegangenen Versuchen.
9	2	CrO_2Cl_2 in einen großen Überschuß HBr eingetragen. Im Vak. bei 1 mm Hg eingedampft und getrocknet. Bei — 80° bis — 90° eingeschmolzen.	2	10,99	2	0,736	2	80,46	Bromwerte wesentlich zu hoch, da in der Substanz freies Brom vorhanden, welches durch das Einschmelzen bei tiefer Temp. nicht entfernt wurde.

Versuch Nr.	Apparat Nr.	Art der Versuchsausführung	Zahl der Analysen	Mittelwert Cr in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Cl in %	Zahl der Analysen	Mittelwert Br in %	Bemerkungen:
10	2	Substanz von Versuch 9 im Vak. bei Zimmertemp. über Silicagel stehengelassen.	3	16,86	4	1,539	4	69,24	
11	2	10 vol.-%ige Lösung von CrO_2Cl_2 bei — 60° in einen Überschuß HBr eingetragen. HBr und CS_2 abgedampft, im Vak. über Silicagel getrocknet.	5	15,52	4	0,008	4	70,97	
12		Ein Teil der Substanz von Versuch 11 wurde bei — 70° entnommen, unter Kühlung mit Trockeneis abgesaugt, mit auf — 60° abgekühltem CS_2 gewaschen, im Vak. über Silicagel bei Zimmertemp. getrocknet.	6	17,34	4	0,93	4	65,96	
13	4	In 20 ccm flüssige HBr bei — 80° bis — 90° 5 ccm CrO_2Cl_2 eingetragen. Am Rückfluß gekocht. Nach zirka 20 Min. abgesaugt. Vorgang zweimal wiederholt. Substanz im Vak. auf Zimmertemp. gebracht, über Silicagel im Vak. aufbewahrt.	2	16,81	1	0,265	1	66,53	

14	5	In 150 ccm flüssige Bromwasserstoffsäure 15 ccm Chromylchlorid bei — 80° eingetragen. Nach 10 Min. abgesaugt. Vorgang zweimal wiederholt. Substanz im Vak. über Silicagel getrocknet.	4	18,98	2	3,58	2	60,60	Bei Berechnung auf das gefundene Brom: Gemisch von 7,48% Chromylchlorid und 92,52% Chromylbromid. (Die entsprechenden berechneten Analysenwerte: 22,24% Cr, 3,42% Cl, 60,66% Br, 13,68% O.) Bei Berechnung auf das gefundene Chlor: Gemisch von 7,7% Chromylchlorid mit 92,3% Chromylbromid. (Die entsprechenden berechneten Analysenwerte: 22,35% Cr, 3,58% Cl, 60,4% Br, 13,45% O.) Man kann aus diesen Analysenwerten entnehmen, daß die Substanz tatsächlich in der Hauptmenge aus einem Gemisch von Chromylbromid mit Chromylchlorid besteht. (Bei Berechnung auf die Halogenwerte 92,5% Chromylbromid mit 7,5% Chromylchlorid.) Der bei dieser Berechnung resultierende Chromgehalt liegt aber höher als der tatsächlich gefundene. Es muß demnach der Substanz noch Brom oder Bromwasserstoffsäure — vielleicht in Form von Mischkristallen — beigemengt sein.

Bei den Versuchen 1 bis 4 wurde die etwa 1,5fache molare Menge, bei den Versuchen 5 bis 14 die etwa 12- bis 30fache molare Menge Bromwasserstoff pro Mol Chromylchlorid angewendet.

mischung im Dewar das Sieden der Bromwasserstoffsäure unterbrochen, die Säure durch Öffnen von *1* und Ansaugen durch das Sinter abgesaugt und anschließend aus dem Kolben in die Kältefallen destilliert, die mit flüssiger Luft gekühlt waren. Hierbei konnten keinerlei gefärbte flüchtige Produkte beobachtet werden. Das Vakuum im Kolben *6* wurde nunmehr wieder ausgeglichen und *1* geschlossen. Unter lebhaftem Rühren wurden neuerlich aus dem Vorratsgefäß 150 ccm flüssige Bromwasserstoffsäure in das Reaktionsgefäß eingebracht und wie oben einwirken gelassen. Dieser Prozeß wurde noch ein drittes Mal wiederholt. Da inzwischen die Sinterplatte verstopft war, wurde nun die überschüssige Bromwasserstoffsäure durch das Filterstäbchen nach Öffnen von *2* abgesaugt und anschließend die Substanz durch Evakuieren bei *4* getrocknet. Nach Aufhören der Bromwasserstoffabgabe wurde die Apparatur auf Hochvakuum gebracht und die Substanz im Reaktionsgefäß allmählich auf Zimmertemperatur erwärmt. Es konnten auch bei der Erwärmung keinerlei flüchtige Substanzen mehr in den Kältefallen mit flüssiger Luft kondensiert werden. Nach Entfernung des Dewargefäßes wurde der Sintertiegel mit der Substanz in einem Exsikkator mit scharf getrocknetem Silicagel aufbewahrt.

In der nachstehenden Tabelle sind die verschiedenen Versuche, ihre Ausführungsformen und Ergebnisse zusammengestellt. Die verschiedenen Entwicklungsstufen der Apparatur wurden mit den Zahlen 1 bis 4 bezeichnet, die Apparatur 5 entspricht der beschriebenen.

Zusammenfassung.

1. Es wurde versucht, Chromylbromid durch Umsetzung von Chromylchlorid mit einem Überschuß flüssiger Bromwasserstoffsäure bei — 60° bis — 80° C darzustellen. Diese Versuche wurden sowohl ohne Anwendung eines Lösungsmittels als auch in Schwefelkohlenstofflösung unternommen.

2. Die bei Beginn der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid sowohl mit als auch ohne Lösungsmittel auftretende intensive Violettfärbung, die schon vorher beobachtet worden ist, ist wahrscheinlich nicht auf die Bildung von Chromylbromid, sondern auf die Entstehung von Additions- oder Komplexverbindungen zurückzuführen.

3. Als bestes Ergebnis der Versuche konnte durch Einwirkung von überschüssiger Bromwasserstoffsäure auf Chromylchlorid eine Substanz gewonnen werden, die bei Zugrundelegung des Halogengehaltes aus einem Gemisch von 92,5% Chromylbromid mit 7,5% Chromylchlorid bestand. Die gegenüber dieser Berechnung zu niedrig gefundenen Gehalte an Chrom lassen darauf schließen, daß die Substanz noch Beimengungen von Brom oder Bromwasserstoffsäure, vielleicht in Form von Mischkristallen, enthält. Eine weitere Reinigung des Chromylbromids war nicht möglich.

Die gewonnene Substanz war tiefrotbraun gefärbt und schön kristallisiert (große Nadeln).

Bei Durchführung der Reaktion in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel wurden heller gefärbte Substanzen erhalten. Diese Substanzen enthielten jedoch nur kleinere Mengen Chromylbromid und waren mit Fremdstoffen verunreinigt.

Die Substanz ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Zimmerluft sofort unter Entwicklung von Brom. Beim Erhitzen der Substanz im Hochvakuum erhält man unter Zersetzung schön kristallisiertes schwarzes Chromoxyd. Die Substanz ist ein starkes Oxydationsmittel. Sie ist in Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Identifizierung von Aldehyden als Carboxyphenylhydrazone.

Von

H. Zellner,[1] Bad Ischl, O.-Ö.

(Eingelangt am 21. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Die Hydrazinobenzoesäuren sind leicht nach der Vorschrift von *E. Fischer*[2] herzustellen. Obwohl sowohl die 2-Hydrazinobenzoesäure als auch die 3-Hydrazinobenzoesäure mit vielen aliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen in glatter Reaktion gut kristallisierende Carboxyphenylhydrazone mit scharfem Schmelzpunkt geben, wurden bisher nur wenige derartige Verbindungen, hauptsächlich mit aromatischen Aldehyden, dargestellt.[3] Die Anwesenheit der Carboxylgruppe in den Verbindungen ermöglicht es, die Körper auf einfache und rasche Art durch titrimetrische Bestimmung des Äquivalentgewichtes zu identifizieren. Bei isomeren Aldehyden ist eine Unterscheidung durch die stark verschiedenen Schmelzpunkte der Carboxyphenylhydrazone leicht möglich.

Die Carboxyphenylhydrazone erscheinen auch als geeignete Verbindungen zur Spaltung von razemischen Aldehyden in die optischen Antipoden, da sie mit verschiedenen optisch aktiven Basen, wie Brucin, Strychnin und anderen, welche üblicherweise zur Spaltung razemischer Säuren Verwendung finden, gut kristallisierende Salze bilden, aus denen

[1] Diese Arbeit wurde im Anschluß an die Dissertation bei Herrn Univ.-Prof. Dr. *A. Franke* und Prof. Dr. *R. Dworzak* am Analytischen Institut der Universität Wien ausgeführt und ich möchte an dieser Stelle meinen Lehrern für die Unterstützung herzlichst danken.

[2] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 680 (1880).

[3] *E. Fischer* und *R. Blochmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2315 (1902). — *Bülow* und *Haller*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 922 (1902). — *Bülow*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 2208 (1904). — *Bülow* und *Ganghofer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 4172 (1904). — *Bülow* und *Schaub*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 2365 (1909). — *Auwers* und *Clos*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 1139 (1894). — *Auwers*, Liebigs Ann. Chem. **365**, 314, 336 (1909). — *Michaelis*, Liebigs Ann. Chem. **373**, 150 (1910).

der Aldehyd durch Verdrängung mit einem Überschuß eines anderen Aldehyds, z. B. Benzaldehyd,[4] wiedergewonnen werden kann.

Leider erwiesen sich die entsprechenden Verbindungen der einfachsten Oxyaldehyde nicht als ebenso gut brauchbar. Arbeitet man bei der Herstellung der Carboxyphenylhydrazone der Oxyaldehyde bei erhöhter Temperatur, etwa 50 bis 60°, so werden in glatter Reaktion die Carboxyphenylosazone erhalten, während man bei niedriger Temperatur (5°) wohl die Carboxyphenylhydrazone erhält. Diese kristallisieren aber schlecht und ergeben auch mit Brucin und Strychnin nur sehr schlecht kristallisierende Salze, die zu einer Kristallisationstrennung nicht geeignet sind. Die Verbindungen waren daher für den ursprünglich beabsichtigten Zweck, nämlich die Trennung razemischer Oxyaldehyde in die optischen Antipoden, nicht geeignet. Trotzdem möchte ich auf diese Verbindungen hinweisen, da sie sicherlich in anderen Fällen bei Anwendung auf optisch-aktive Aldehyde brauchbar sind.

Experimenteller Teil.

Die 2-Carboxyphenylhydrazone der aliphatischen Aldehyde und Ketone werden durch Eintragen der stöchiometrischen Aldehydmenge in eine auf 50 bis 60° erwärmte wäßrige Lösung von 2-Hydrazinobenzoesäurechlorhydrat, welche mit der $1^1/_2$fachen berechneten Menge Natriumacetat versetzt ist, erhalten. Die 2-Carboxyphenylhydrazone des n-Butyr-, Isobutyr- und Propionaldehyds scheiden sich dabei augenblicklich kristallin ab. Das Carboxyphenylhydrazon des Acetons kristallisiert erst nach einigem Stehen. Die Verbindungen können durch Umkristallisieren aus wäßrigem Alkohol gereinigt werden.

Isobutyraldehyd-2-carboxyphenylhydrazon. Weiße Nadeln aus verd. Alkohol. Schmp. 151 bis 152° unkorr. Bei höherem Erhitzen Zersetzung. Bestimmung des Äquivalentgewichtes durch Titration in alkohol. Lösung gegen Phenolphthalein:

$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 206,0. Gef. 203,74.
Ber. N 13,58. Gef. N 13,50.

n-Butyraldehyd-2-carboxyphenylhydrazon. Weiße, verfilzte Kristallnadeln aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 137 bis 138° unkorr. Äquivalentgewicht wie oben:

$C_{11}H_{14}O_2N_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 206,0. Gef. 205,0.
Ber. N 13,58. Gef. N 13,52.

Propionaldehyd-2-carboxyphenylhydrazon. Weiße, verfilzte Kristallnadeln aus verd. Alkohol. Schmp. 128 bis 129,5° unkorr. Äquivalentgewicht wie oben:

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 192,0. Gef. 198,69.
Ber. N 14,58. Gef. N 14,49.

[4] *Ruff* und *Ollendorf*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3234 (1899). — *Herzfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 442 (1895); Liebigs Ann. Chem. **288**, 144 (1895).

Aceton-2-carboxyphenylhydrazon. Kleine, gelbliche Kristallnädelchen aus verd. Alkohol. Schmp. 171 bis 172,5° unkorr. Äquivalentgewicht wie oben:

$C_{10}H_{12}O_2N_2$. Äquiv.-Gew. Ber. 192,0. Gef. 190,40.

Glycerinaldehyd-2-carboxyphenylhydrazon. Die berechnete Menge Glycerinaldehyd, in wenig Wasser gelöst, wurde zu einer wäßrigen Lösung von 2-Hydrazinobenzoesäure-chlorhydrat und Natriumacetat, die auf 5° abgekühlt worden war, zugefügt. Nach einigem Stehen schieden sich kleine, nicht gut ausgebildete Kristallnädelchen ab, die abgesaugt und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Die Substanz konnte nicht umkristallisiert werden.

Das Äquivalentgewicht (ber. 224,0) stimmte nur annähernd und war von Versuch zu Versuch schwankend. Offenbar ist das Phenylhydrazin bereits bei den gewählten Versuchsbedingungen durch gleichzeitig gebildetes Osazon verunreinigt.

Verdrängungsversuch zur Wiedergewinnung des Aldehyds aus dem 2-Carboxyphenylhydrazon: 5,6 g Isobutyraldehyd-2-carboxyphenylhydrazon wurden mit 142 g Benzaldehyd in einer mit Stickstoff gefüllten Druckflasche 3 Stunden auf 170° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden von der klaren, etwas dunkler gefärbten Lösung die unter 95° siedenden Anteile abdestilliert. Dieses Destillat wurde nochmals fraktioniert und der erhaltene Isobutyraldehyd mit einem Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt. Nach längerem Stehen kristallisierte Paraisobutyraldehyd in schönen Nadeln.

Zu der abgekühlten Hauptmenge der Lösung wurden 50 ccm n NaOH zugefügt und im Scheidetrichter zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds mehrmals mit kleinen Portionen Äther ausgeschüttelt. Die wäßrige Lösung wurde nach dem Vertreiben des überschüssigen Äthers am siedenden Wasserbad mit 50 ccm n HCl angesäuert. Die ausgefallene Säure aus verd. Alkohol umkristallisiert.

Bestimmung des Äquivalentgewichtes in alkoholischer Lösung gegen Phenolphthalein:

$C_6H_5 \cdot CH : N \cdot NH \cdot C_6H_4COOH$. Äquiv.-Gew. Ber. 240,0. Gef. 240,8.

Schmp. 218° unkorr.

Man ersieht daraus, daß die Verdrängung des Isobutyraldehyds aus seinem Carboxyphenylhydrazon durch überschüssigen Benzaldehyd glatt gelingt und das erwartete Carboxyphenylhydrazin des Benzaldehyds erhalten wird.

Über die Kondensation von Naphthohydrochinon und Benzoin.

Von

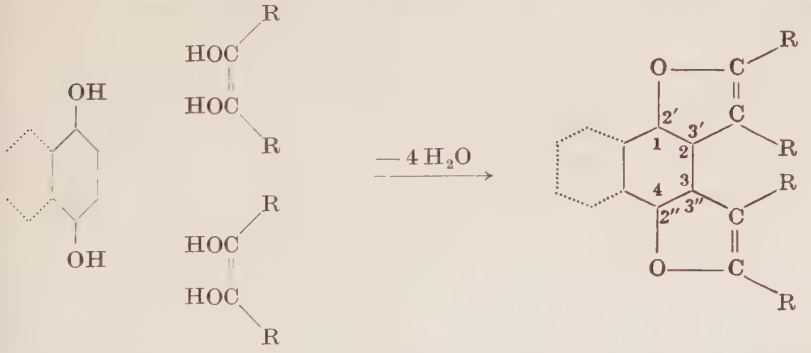
O. Dischendorfer, K. Lercher und J. Marek.

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingegangen am 24. Sept. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

Vor fünf Jahren hat *O. Dischendorfer*[1] Benzoin mit Naphthoresorcin kondensiert. Die Untersuchung konnte aus Mangel an letzterem nicht fortgesetzt werden. Wir haben nunmehr ein anderes Dioxynaphthalin, das leicht darstellbare Naphthohydrochinon, der gleichen Reaktion unterworfen.

Die Kondensation von 1 Molekül 1,4-Dioxy-naphthalin mit 2 Molekülen Benzoin gibt unter Abspaltung von 4 Molekülen Wasser das farblose 4′,5′,4′′,5′′-Tetraphenyl-(difurano-2′,3′ : 1,2 : 3′′,2′′ : 3,4-naphthalin) $C_{38}H_{24}O_2$ (I) vom Schmp. 278°. Das strukturell entsprechende, nur um



einen Sechskohlenstoffring ärmere Kondensationsprodukt aus 1 Molekül Hydrochinon und 2 Molekülen Benzoin, das ang.-Parabenzo-tetraphenyl-difurfuran $C_{34}H_{22}O_2$, wurde bereits von *O. Dischendorfer*[2] beschrieben;

[1] Mh. Chem. **74**, 287 (1943).
[2] Mh. Chem. **66**, 201 (1935).

es entstand neben dem als Hauptprodukt erhaltenen linear anellierten Isomeren und war von ihm nur durch mühsame fraktionierte Kristallisation zu trennen. Im Gegensatz hierzu bildet sich das hier untersuchte neue Kondensationsprodukt I als alleiniges Reaktionsprodukt und ist daher leicht zugänglich. Benützt man als Kondensationsmittel in der bisher üblich gewesenen Weise 73%ige Schwefelsäure, so erhält man es in einer Ausbeute von 32% d. Th., wogegen es bei Verwendung von Borsäureanhydrid in 70%iger Ausbeute und besonderer Reinheit erhalten wird.

Die oxydative Aufspaltung der beiden Furanringe von I mittels Chromtrioxyd gibt das farblose 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$ (II), das sich leicht zum gelben 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon $C_{24}H_{16}O_4$ (III) verseifen läßt. III ist das Ausgangsmaterial für eine ganze Reihe von Umsetzungen.

Durch die Acetylierung von III entsteht leicht das 1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{28}H_{20}O_6$ (IV). Nimmt man die Acetylierung von III bei Gegenwart von wasserfreiem Natriumacetat und bei einer Temperatur von 220° vor, so werden aus dem zuerst gebildeten Diacetate (IV) *ein* bzw. *zwei* Moleküle Wasser abgespalten und man erhält 6-Acetoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzocumarin $C_{28}H_{18}O_5$ (V) und das Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) $C_{28}H_{16}O_4$ (VI). V und VI lassen sich leicht auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit voneinander trennen. Die Schmelze von V gibt beim Erhitzen auf 260° 1 Molekül Wasser ab und geht in VI über, dessen Struktur damit bewiesen erscheint.

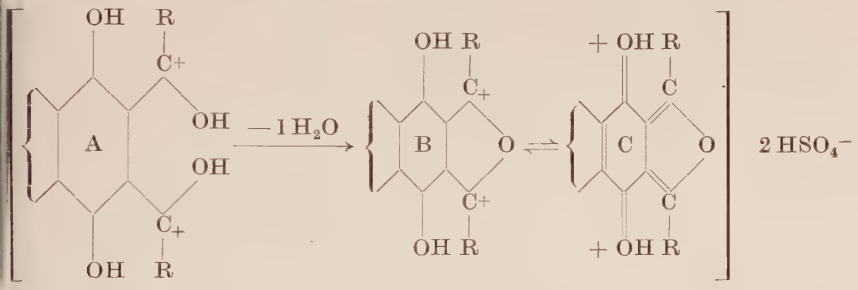
Läßt man auf III oder dessen Dibenzoat (II) Hydrazinhydrat einwirken, so bildet sich das in braunen Nadeln kristallisierende 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrahydrochinon $C_{24}H_{16}N_2O_2$ (VII), das sich beim Umkristallisieren an der Luft spontan zum hellroten 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrachinon $C_{24}H_{14}N_2O_2$ (VIII) oxydiert. Diese Bildung eines Diaza-anthrachinon-Derivats bildet einen weiteren Beweis dafür, daß sich die beiden Benzoylgruppen der Ausgangsverbindung (II oder III) in Nachbarstellung zueinander befinden.

Sehr interessant ist die große Neigung des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons (III) unter Umlagerung und Abspaltung von 1 Molekül Wasser in das 2,5-Diphenyl-3,4-phthalyl-furan $C_{24}H_{14}O_3$ (IX) überzugehen. Dies kann durch bloßes Erhitzen der Substanz geschehen, ebenso aber durch Lösen in kalter konz. Schwefelsäure, durch mehrstündiges Kochen in konz. Ameisensäure oder auch durch Kochen in Xylollösung mit Fullererde. Auch aus dem Diacetate (IV), dem Dibenzoate (II) und dem gemischten Essigsäure-Benzoesäure-Ester[3] von III läßt sich

[3] Die Darstellung dieser Verbindung wird in einer bald folgenden Arbeit beschrieben.

in gleicher Weise, nur oft nach längerer Reaktionsdauer, 2,5-Diphenyl-3,4-phthalyl-furan gewinnen.

Ein allgemeiner Reaktionsmechanismus für die Bildung dieses Furanderivats IX läßt sich nicht geben. Für die Darstellung mittels Schwefelsäure dürfte die primäre Bildung eines doppelten Carbeniumions (A) anzunehmen sein, wie dies *R. Pummerer* und Mitarbeiter[4] für die analoge Bildung des um einen Sechskohlenstoffring ärmeren 2,5-Diphenyl-3,4-chinofurans aus 2,3-Dibenzoyl-hydrochinon getan haben. Wie dort würde dann eine Abspaltung von 1 Molekül Wasser stattfinden. Das so neugebildete Dicarbeniumion B stünde dann mit dem doppelten Oxoniumion C im Mesomerieverhältnisse. Die Zerlegung des Produktes durch Wasser führt dann zwanglos zu IX.



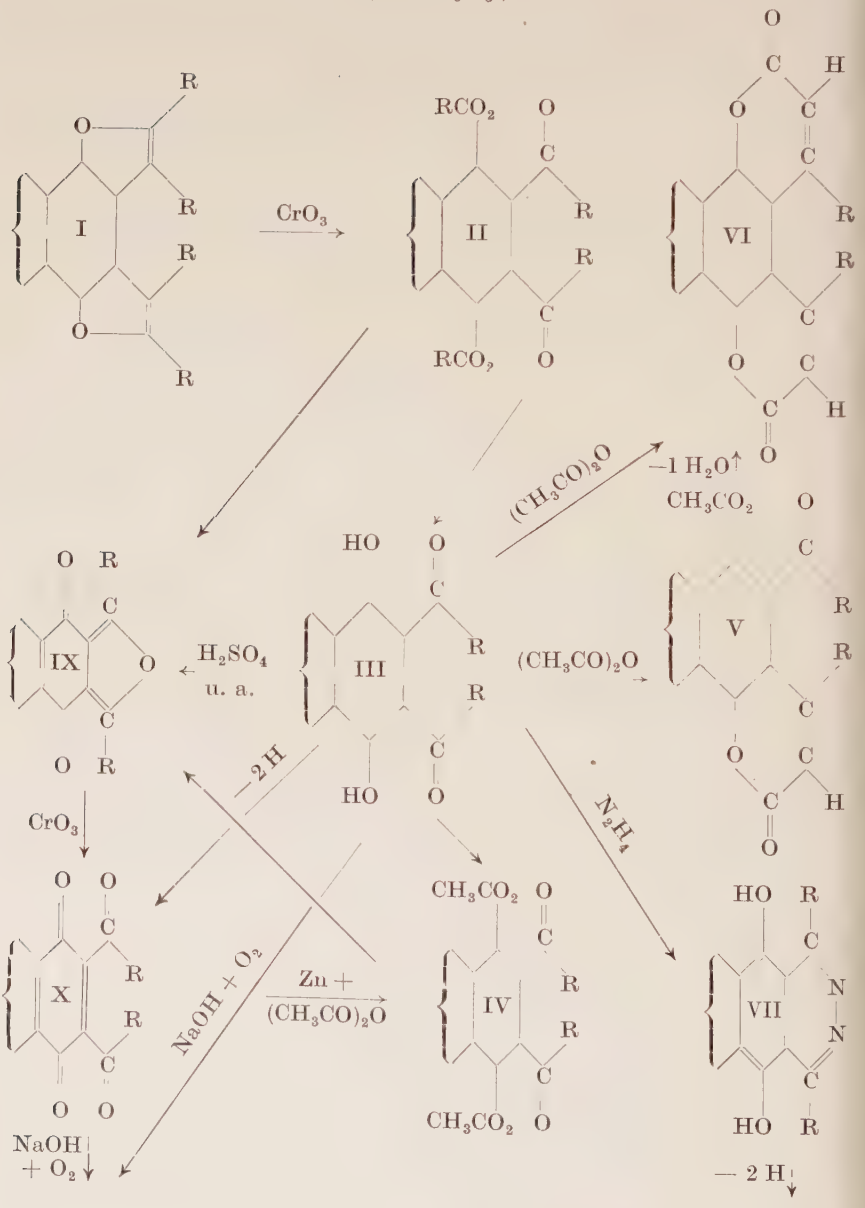
Bei der Bildung von IX durch Erhitzen der Schmelze (oder der Lösung mit Fullererde) von III wandern wahrscheinlich die beiden Wasserstoffatome der Naphthohydrochinon-Hydroxyle in die Ortho-Stellung (Ketisierung) und dann weiter an die Carbonylgruppen der beiden Benzoylgruppen (Dienolbildung), worauf Wasserabspaltung (Furanringbildung) erfolgt.

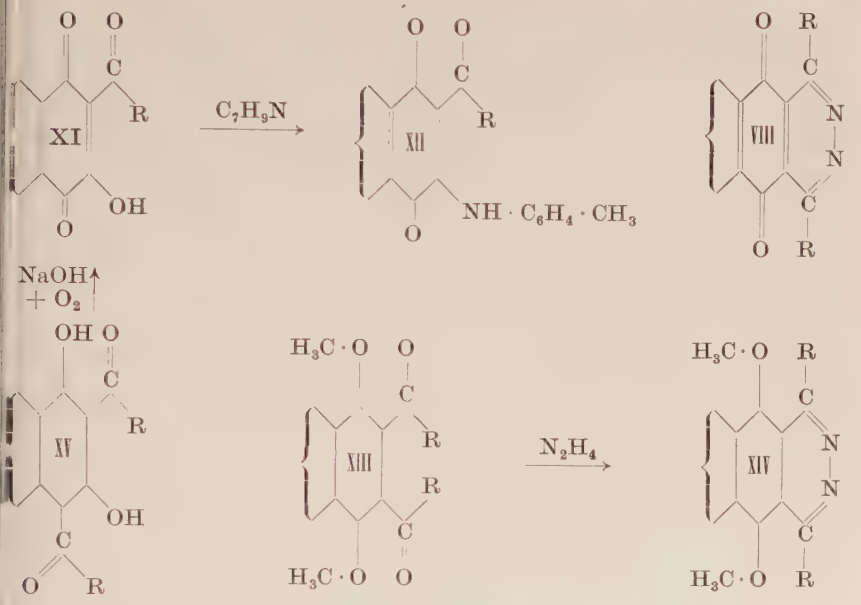
Im Falle der Bildung des Körpers IX aus den Estern des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons, z. B. dem Diacetate, kann man entweder eine primäre Verseifung annehmen oder aber die Verlagerung der beiden Acylreste der Estergruppen an die Carbonyle der Benzoylgruppen (Dienolesterbildung) und die Abspaltung von 1 Molekül Säureanhydrid (Furanringbildung).

Das 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III) gibt bei seiner Oxydation mit der berechneten Menge Chromtrioxyd 2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4) $C_{24}H_{14}O_4$ (X). Letzterer Körper entsteht auch leicht durch die Oxydation von IX, wobei der Furanring aufgespalten wird und zwei Carbonylgruppen gebildet werden. Die Reaktion verläuft analog der Oxydation von 2,5-Di-α-naphthyl-3,4-benz-furan zu 1,2-Di-α-naphthoyl-benzol, die *Chr. Seer* und *O. Dischendorfer*[5] ausgeführt haben.

[4] Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 1976 (1942).
[5] Mh. Chem. **34**, 1493 (1913).

Formelübersicht.
($R = C_6H_5$.)





Wie letzteres mit Hydrazinhydrat das 1,4-Di-α-naphthyl-phthalazin gab, so entsteht hier aus dem Körper X mit dem gleichen Reagens das 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrachinon $C_{24}H_{14}N_2O_2$ (VIII). Diese Reaktion bildet einen Beweis dafür, daß der Körper X zwei benachbarte Benzoylgruppen besitzt. Eine reduzierende Acetylierung von X mittels Zinkstaub und Essigsäureanhydrid lieferte 1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (IV).

Das durch doppelte Methylierung von III entstehende 1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (XIII) läßt sich mittels Hydrazinhydrats in das gelbe 9,10-Dimethoxy-1,4-diphenyl-2,3-diaza-anthracen $C_{26}H_{20}N_2O_2$ (XIV) überführen.

Eine sehr interessante Reaktion tritt ein, wenn man das 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III) oder das 2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4) (X) mit wäßrigem Alkali längere Zeit an der Luft kocht oder durch seine siedende alkalische Lösung Luft hindurchleitet. Die erst blutrote Lösung wird braunrot, trübt sich und riecht nach Benzaldehyd. Aus der blankfiltrierten Lösung läßt sich durch Einleiten von Kohlendioxyd nichts mehr fällen, wohl aber durch Salzsäure. Nach dem Umkristallisieren und Sublimieren erhält man gelbe Kristalle des 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinons-(1,4) $C_{17}H_{10}O_4$ (XI) mit dem Schmp. 159,5°. Diesen Körper XI kann man auch aus 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (II) in einer Operation durch Verseifen und Einleiten von Luft in die alkalische Lösung bekommen.

Das Produkt XI ist ein Derivat des 2-Oxy-naphthochinons-(1,4), der sogenannten „Naphthalinsäure", und daher selbst von saurem Charakter. Wir haben sein schwer lösliches Silbersalz $C_{17}H_9O_4Ag$ dargestellt. Es ließ sich ferner durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in das 2-Acetoxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) $C_{19}H_{12}O_5$ und durch Behandlung mit p-Toluidin in das 2-p-Toluidino-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) $C_{24}H_{17}NO_3$ (XII) überführen.

O. Dischendorfer[1] hat bei der Behandlung des 1,3-Dioxy-2,4-dibenzoyl-naphthalins (XV) mit Luft in alkalischer Lösung ein saures Produkt derselben Bruttoformel $C_{17}H_{10}O_4$ wie XI vom Schmp. 158° erhalten, allerdings in so geringen Mengen, daß eine weitere Untersuchung nicht durchführbar war. Der Verfasser hielt es damals für möglich, daß dieses Produkt eine Benzoyl-indenon-carbonsäure sei. Wie sich nunmehr herausstellte, ist dieses Abbauprodukt des 2,4-Dibenzoyl-naphthoresorcins (XV) identisch mit dem hier erhaltenen 3-Benzoyl-2-oxy-naphthochinon-(1,4) (XI). In beiden Fällen wird eine Benzoylgruppe aus dem Molekül (III und XV) abgespalten, wahrscheinlich als Benzaldehyd, und durch eine Hydroxylgruppe ersetzt. XV spaltet die in α-Stellung befindliche Benzoylgruppe ab, während III eine β-ständige Benzoylgruppe abgibt. In beiden Fällen entsteht das gleiche Endprodukt XI.

Experimenteller Teil.

4',5',4'',5''-Tetraphenyl-(difurano-2',3' : 1,2 : 3'',2'' : 3,4-naphthalin), „Kondensationsprodukt", $C_{38}H_{24}O_2$ (I).

Das verwendete technische 1,4-Dioxy-naphthalin (*Schuchardt*, Görlitz) war eine schwarze, feuchte, zusammengeballte Masse, in der man orangegelbe Kristalle von α-Naphthochinon beobachten konnte. Seine Reinigung erfolgte nach der Vorschrift von *Russig*[6] für die Reduktion von α-Naphthochinon: 10 g des zirka 30% Wasser enthaltenden Produktes werden mit 15 g Zinnchlorür, gelöst in 60 ccm konz. Salzsäure und 150 ccm Wasser, zusammengerieben. Nach mehrstündigem Stehen wird die dunkle Suspension zum Sieden erhitzt und filtriert. Beim Erkalten fallen 5,7 g 1,4-Dioxy-naphthalin in Form hellbrauner langer Nadeln aus. Sie enthalten noch etwas Zinnsalze, die aber bei der folgenden Kondensationsreaktion nicht stören. Es wurde daher von einer weiteren verlustreichen Reinigung abgesehen.

A. 5 g Naphthohydrochinon und 13 g Benzoin werden mit 55 g 73%iger Schwefelsäure unter Rühren in einem offenen Kolben im Graphitbade auf 150 bis 170° erhitzt und durch 25 Min. auf dieser Temp. gehalten. Bei 75° färbt sich die Masse dunkel, bei 150° tritt eine lebhafte Reaktion unter Abgabe von Wasserdampf ein, wobei die Temp. bis auf 170° steigt. Von den 2 gebildeten Schichten enthält die obere das nach dem Erkalten erstarrende Harz, die untere Schwefelsäure. Das Harz wird gepulvert, mit Wasser gut gewaschen und dreimal mit je 100 ccm Alkohol am Rückflußkühler längere Zeit gekocht, wobei man jedesmal nach dem Erkalten längere Zeit stehenläßt und erst dann filtriert. Das erhaltene braune Pulver wird aus Essig-

[6] J. prakt. Chem. (2), **62**, 32 (1900).

säureanhydrid und aus Chlorbenzol umkristallisiert. Die farblosen Nadeln schmelzen bei 278° korr. Ausbeute 5,15 g (32% d. Th.).

B. In größerer Reinheit und vor allem in größerer Ausbeute läßt sich das „Kondensationsprodukt" (I) folgendermaßen gewinnen:

5 g Naphthohydrochinon und 13 g Benzoin werden mit 0,1 g frisch geglühtem und gepulvertem Borsäureanhydrid vermischt und in einem offenen Porzellantiegel im Graphitbade erhitzt. Bei 100° färbt sich das Gemenge rot, bei 170° wird es dünnflüssig und entwickelt lebhaft Wasserdampf. Es wird bis auf 230° erhitzt, wobei die Masse allmählich zäher wird und sich schließlich ein fester kristalliner Kuchen bildet. Derselbe wird mit 300 ccm Essigsäureanhydrid ausgekocht. Der nach dem Erkalten abfiltrierte Rückstand wird in 300 ccm siedendem Benzol gelöst, vom ungelösten Borsäureanhydrid heiß abfiltriert und mit Tierkohle gekocht. Das Filtrat gibt nach dem Einengen auf zirka 50 ccm 11,5 g (70% d. Th.) langer farbloser Nadeln vom Schmp. 278° korr.

$C_{38}H_{24}O_2$. Ber. C 89,03, H 4,72. Gef. C 88,74, H 4,97.

Kristallisiert auch aus Pyridin, C_6H_5Cl (1 : 5), Bzl. (1 : 30) und Essigs.-Anh. (1 : 100); leicht lösl. in CS_2 und $CHCl_3$; s. wenig lösl. in Eisessig, Essigester und Ä.; unlösl. in Ligroin und konz. H_2SO_4. Die Lösungen fluoreszieren mehr oder weniger stark violett. Im Lichte der Analysenquarzlampe leuchtet die Verbindung kräftig violett.

1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{38}H_{24}O_6$ (II).

1 g „Kondensationsprodukt" (I) wird in einem Gemisch von 100 ccm Benzol und 100 ccm Eisessig, das gegen Chromsäureanhydrid beständig gemacht worden ist, gelöst und durch den schräggestellten Kühler im Laufe von $^1/_2$ Stunde mit 0,6 g Chromsäureanhydrid in kleinen Portionen so versetzt, daß die im Kühler hängenbleibenden Kristalle allmählich von dem rückfließenden Lösungsmittel gelöst werden. Die rotbraune fluoreszierende Lösung wird bis zur beginnenden Ausscheidung des Produktes eingeengt und nach dem Erkalten filtriert. Man wäscht mit wenig Eisessig, mit Wasser und einigen Tropfen Alkohol. Zur Analyse wird nochmals aus Eisessig umkristallisiert. Die farblosen Prismen schmelzen bei 265° (korr.). Ausbeute 0,96 g (85% d. Th.).

$C_{38}H_{24}O_6$. Ber. C 79,14, H 4,20. Gef. C 78,88, H 4,58.

Unlösl. in Ligroin und Ä.; Nadeln aus Eisessig (1 : 60), aus viel A., aus wenig Essigester, Essigs.-Anh. oder Bzl. sowie aus verd. Aceton und Pyridin; leicht lösl. in kalter konz. H_2SO_4 mit intensiver bläulichroter Farbe (Verseifung und Umwandlung zu IX).

1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{24}H_{16}O_4$ (III).

Man löst 1 g 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (II) in 5 ccm siedendem Pyridin und versetzt die Lösung mit 0,4 g KOH, gelöst

in 2 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol. Nach 3 Min. währendem Sieden gießt man die tiefviolette Lösung in 150 ccm Wasser und leitet einen kräftigen CO_2-Strom ein. Der ausfallende gelbe Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen und aus verd. Alkohol umkristallisiert. Die intensiv gelben Stäbchen fließen bei 200° (korr.) zu einer hellroten Schmelze zusammen.

$C_{24}H_{16}O_4$. Ber. C 78,26, H 4,34. Gef. C 78,60, H 4,77.

Zieml. lösl. in Ligroin, Ä., A. und Eisessig; s. leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; lösl. in wäßr. NaOH mit blaustichig roter Farbe, die beim Stehen an der Luft lichter und gelblicher wird (s. Körper XI); lösl. in heiß. NH_3 mit roter Farbe; lösl. in kalter konz. H_2SO_4 mit tiefroter, in dünnen Schichten blauer Färbung (Wasserabspaltung und Umwandlung zu IX).

1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{28}H_{20}O_6$ (IV).

0,5 g 1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (III) werden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat zum Sieden erhitzt. Nach einigen Min. ist die erst hellgelbe Lösung fast farblos. Man gießt in Wasser ein und kristallisiert das ausgeschiedene Diacetat aus verd. Eisessig um. Die farblosen Nädelchen schmelzen bei 163° (korr.).

$C_{28}H_{20}O_6$. Ber. C 74,31, H 4,46. Gef. C 74,45, H 4,43.

Unlösl. in Ligroin; zieml. lösl. in Ä., A. und Eisessig; leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. organ. Lösungsm.; langsam lösl. in sd. wäßr. NaOH mit roter Farbe; lösl. in kalter konz. H_2SO_4 unter Umwandlung zu IX.

6-Acetoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzocumarin $C_{28}H_{18}O_5$ (V) und *Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) $C_{28}H_{16}O_4$ (VI).*

0,4 g 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III) werden mit 1,2 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohr durch 2 Stunden auf 220° erhitzt. Der dunkelbraune Bombeninhalt wird mit Wasser ausgekocht, abgesaugt und gewaschen. Nun wird mit Alkohol ausgekocht, wobei ein Teil (A) der Substanz in Lösung geht, während der größere Teil (B) ungelöst zurückbleibt.

A. Aus der alkohol. Lösung, die mit Tierkohle gekocht und filtriert wird, fallen beim Erkalten die gelben Nädelchen des 6-Acetoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzocumarins (V), die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmp. von 199,5° (korr.) zeigen. Ausbeute 0,08 g (17% d. Th.).

$C_{28}H_{18}O_5$. Ber. C 77,39, H 4,18. Gef. C 77,35, H 4,41.

Unlösl. in Ligroin und Ä.; sechseckige Blättchen aus wenig Eisessig sowie aus verd. Aceton und Pyridin; leicht lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; kalte konz. H_2SO_4 färbt die Substanzteilchen rot und löst sie mit gelber Farbe.

B. Der in Alkohol unlösliche Anteil wird zweimal aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Die hellgelben Nädelchen des Dilaktons der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (VI) zersetzen sich oberhalb 315° allmählich unter Rotbraunfärbung und schmelzen, wenn man die Substanz in ein auf 300° vorgeheiztes Bad einführt, bei 328° (korr.). Ausbeute 0,19 g (42% d. Th.).

$C_{28}H_{16}O_4$. Ber. C 80,75, H 3,87. Gef. C 80,69, H 4,01.

Flache Stäbchen aus C_6H_5Cl und verd. Pyridin; unlösl. in nieder-sd. org. Lösungsm., ebenso in kalter konz. H_2SO_4; lösl. in methylalkohol. NaOH mit hellroter Farbe, die rasch verblaßt.

Die Schmelze der Substanz V gibt beim Erhitzen auf 260° lebhaft Wasserdampf ab. Kristallisiert man das so erhaltene braune Produkt aus Essigsäureanhydrid um, so erhält man gelbe Nädelchen, die sich durch Schmp. und Mischschmp. als Substanz VI erweisen. V ist also ein Zwischenprodukt bei der Darstellung von VI aus 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon-diacetat.

1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrachinon-(9,10) $C_{21}H_{14}N_2O_2$ *(VIII)*
(über *1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrahydrochinon* $C_{24}H_{16}N_2O_2$ *(VII)*).

A. 0,15 g 1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (III) werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 8 Tropfen Hydrazinhydrat 15 Min. zum Sieden erhitzt. Beim Erkalten fallen aus der dunkelroten Lösung 0,15 g 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrahydrochinon (VII) in Form brauner Nadeln aus. Beim Umkristallisieren aus Eisessig geht dasselbe rasch unter Oxydation durch den Sauerstoff der Luft in das hellrote 1,4-Diphenyl-2,3-diaza-anthrachinon (VIII) über, dessen Nadeln bei 315° schmelzen.

$C_{24}H_{14}N_2O_2$. Ber. C 79,83, H 3,89, N 7,74. Gef. C 79,01, H 3,92, N 7,60.

Unlösl. in Ligroin, Ä. und Aceton; sehr wenig lösl. in A. und Essigester; kristallisiert auch aus viel Bzl., sd. Eisessig (1 : 300), C_6H_5Cl (1 : 100), Xylol, Nitrobzl., Essigs.-Anh. sowie aus verd. Pyridin; lösl. beim Erhitzen mit wäßr. NaOH und $Na_2S_2O_4$ mit moosgrüner Farbe, die beim Schütteln mit Luft verschwindet, während ein gelblicher feiner Niederschlag ausfällt.

B. 0,2 g 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (II) werden in 2 ccm siedendem Pyridin gelöst, mit 10 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt und 15 Min. am Wasserbade erhitzt. Aus der roten Lösung fällt auf Wasserzusatz ein brauner Niederschlag, der beim Umkristallisieren aus Chlorbenzol und Essigsäureanhydrid rote Nadeln vom Schmp. 315° gibt. Der Mischschmp. mit nach A hergestelltem Produkt VIII zeigt keine Depression.

C. 0,15 g 2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4) (X) werden in 12 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit 3 Tropfen Hydrazinhydrat versetzt und 15 Min. am siedenden Wasserbade belassen. Die beim Versetzen der Lösung mit Wasser herauskommende braune Substanz wird beim Umkristallisieren aus Eisessig allmählich durch Oxydation hellrot. Aus Chlorbenzol erhält man rote Nadeln des Körpers VIII wie unter A und B.

2,5-Diphenyl-3,4-phthalyl-furan $C_{24}H_{14}O_3$ *(IX).*

Der Körper kann auf verschiedenen Wegen erhalten werden:

A. *Aus 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III)*:

a) *Durch Erhitzen der festen Substanz.* 0,2 g von III werden in einer in einem Luftbade befindlichen Eprouvette erhitzt. Bei 240° beginnt die sich allmählich dunkler färbende Schmelze Gasbläschen zu entwickeln. Bei 300° ist diese Gasentwicklung in ungefähr 20 Min. beendet. Bei einem Druck von 0,4 mm Hg und bei 250 bis 260° läßt sich die Substanz destillieren. Die aus Eisessig erhaltenen hellgelben Nadeln schmelzen bei 227°. Ausbeute fast quantitativ.

b) *Durch Erhitzen mit Fullererde in Xylol.* In zirka 6 Stunden geht die Umwandlung in das Furanderivat IX fast quantitativ vor sich.

c) *Durch Erhitzen mit Ameisensäure.* 0,1 g von III werden in 10 ccm 100%iger Ameisensäure durch 6 Stunden zum Sieden erhitzt. Die sich abscheidenden goldgelben Nädelchen sind nach Schmp. und Mischschmp. identisch mit IX.

d) *Durch Lösen in konz. Schwefelsäure.* 0,1 g werden in 2 ccm konz. Schwefelsäure bei Zimmertemp. aufgelöst und in viel Wasser eingerührt. Die aus Eisessig erhaltenen goldgelben Nadeln schmelzen bei 227° und sind IX.

B. *Aus dem Diacetate (IV), dem Dibenzoate (II)* oder *dem gemischten Benzoesäure-Essigsäure-Ester*[3] *des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons* läßt sich nach den unter A a bis d angegebenen Methoden ebenfalls IX gewinnen; doch erfordert dies meist etwas mehr Zeit.

Zur Analyse wird die Substanz aus Eisessig umkristallisiert und bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

$C_{24}H_{14}O_3$. Ber. C 82,26, H 4,03. Gef. C 82,01, H 4,04.

Unlösl. in Ligroin, s. wenig in Ä.; leicht lösl. in CS_2, $CHCl_3$, Bzl. und Aceton; gelbe Nadelbüschel aus Eisessig (1 : 60), Essigs.-Anh. (1 : 10), A. sowie aus wenig Pyridin und Essigester; l. lösl. in konz. kalter H_2SO_4 unter intensiver Rotfärbung und sehr charakteristischem blauem Fließen in dünnen Schichten.

2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4) $C_{24}H_{14}O_4$ (X).

A. 1 g 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan (IX) wird in 50 ccm gegen Chromtrioxyd beständigem Eisessig gelöst und mit 0,3 g Chromtrioxyd 15 Min. zum Sieden erhitzt. Man gießt die Lösung in heißes Wasser und kristallisiert aus Eisessig um. Die leuchtend gelben, gerade abgeschnittenen Stäbchen schmelzen bei 176/7° (korr.).

$C_{24}H_{14}O_4$. Ber. C 78,67, H 3,85. Gef. C 78,70, H 4,04.

Kristallisierbar aus Eisessig (1 : 50), A., verd. Aceton und Pyridin; schwer lösl. in Ligroin, leicht schon in der Kälte in CS_2, $CHCl_3$, Essigester, Essigs.-Anh. und Bzl.; sofort lösl. in warmer 8%iger NaOH mit blutroter Farbe, die an der Luft alsbald in Orangegelb übergeht (Bildung von XI).

B. 0,1 g 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon (III) wurde in 10 ccm siedendem oxydationsbeständigem Eisessig gelöst, portionenweise im Laufe von 10 Min. mit 0,022 g Chromtrioxyd versetzt und durch weitere

10 Min. gekocht. Die beim Erkalten aus der Lösung ausfallenden gelben Stäbchen schmelzen bei 176/7° und sind identisch mit X.

Der Körper (X) läßt sich durch reduzierende Acetylierung glatt in 1,4-Diacetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (IV) überführen: Eine Lösung von 0,4 g von X in 50 ccm Essigsäureanhydrid wurde kalt mit Chlorwasserstoffgas gesättigt und unter allmählichem Erwärmen auf dem Wasserbade im Laufe von $^1/_2$ Stunde portionenweise mit 1 g Zinkstaub versetzt, wobei die erst intensiv gelbe Lösung verblaßt. Man filtriert sie, wäscht den Niederschlag von Zink und Zinkchlorid gut mit Eisessig und zersetzt das Filtrat vorsichtig mit Wasser. Die ausfallenden feinen gelblichen Prismen sind identisch mit IV.

2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) $C_{17}H_{10}O_4$ (XI).

A. 0,2 g 2,3-Dibenzoyl-naphthochinon-(1,4) (X) lösen sich beim Erhitzen in 8 ccm 4%iger NaOH sofort mit blutroter Farbe. Diese Lösung wird bei längerem Stehen braunrot, trübt sich etwas und riecht nach Benzaldehyd. Die Trübung (0,01 g) wird abfiltriert, in das Filtrat wurde CO_2 eingeleitet; es entsteht aber nur eine sehr schwache gelbe Trübung, die abfiltriert wurde. Das klare rote Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert. Der rotgelbe, zunächst harzige Niederschlag liefert aus verd. Methylalkohol orangegelbe Stäbchen. Da sich eine geringe rote Verunreinigung in keiner Weise durch Umkristallisieren entfernen ließ, wurde die Substanz im Vak. der Wasserstrahlpumpe bei 220 bis 240° destilliert und aus verd. Aceton umkristallisiert. Die langen gelben Nadeln schmelzen bei 159,5° (korr.) zu einer orangeroten Schmelze zusammen.

$C_{17}H_{10}O_4$. Ber. C 73,36, H 3,62. Gef. C 73,33, H 3,67.

Hellgelbe Stäbchen aus wenig Eisessig, verd. Aceton oder A.; l. lösl. in der Kälte in den übrigen org. gebräuchl. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin; lösl. in der 3000- bis 4000fachen Menge sd. H_2O, wahrscheinlich durch Aufnahme kleiner Mengen Alkali aus dem Glase; säuert man diese Lösung mit HCl an, fällt die Subst. in hellgelben Nädelchen. Die Lösung in A. wird auf Zusatz von $FeCl_3$ braunrot. Aus der Laugenlösung läßt sich die Substanz mit CO_2 nicht fällen. Die Pyridinlösung gibt auf Wasserzusatz keine Fällung. Beides zeigt den sauren Charakter der Verbindung (3-Benzoyl-„Naphthalinsäure").

B. 1 g 1,4-Dibenzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (II) wird in einer Lösung von 1,8 g NaOH in 20 ccm Alkohol und 20 ccm Benzol 45 Min. zum Sieden erhitzt; man versetzt mit 20 ccm Wasser und destilliert das ganze Benzol und einen großen Teil des Alkohols ab. Leitet man in diese tiefblutrote Lösung $^1/_2$ Stunde Luft ein, so wird sie alsbald heller braunrot. Beim folgenden Ansäuern mit Salzsäure fällt aus dieser Lösung zuerst eine kleine Menge Harz, dann ein gelber Niederschlag, der mit Wasser gewaschen und unter Zusatz eines Tropfens verd. Salzsäure aus

wenig Eisessig oder aus verd. Alkohol umkristallisiert wird. Die hellgelben Nadeln erweisen sich durch den Schmp., den Mischschmp. und ihre Eigenschaften als identisch mit den unter A erhaltenen.

Der Körper XI ist identisch mit einer Verbindung, die *O. Dischendorfer*[1] bei der Verseifung von 1,3-Dibenzoyloxy-2,4-dibenzoyl-naphthalin mit methylalkohol. Lauge bei Gegenwart von Luftsauerstoff erhalten hat. Die Gleichheit der Bruttoformeln, des Schmp., das Fehlen einer Schmelzpunktsdepression ihrer Mischung sowie die Gleichheit sämtlicher Eigenschaften beweisen dies.

Silbersalz des 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinons-(1,4) $C_{17}H_9O_4Ag$. Die rote Lösung von 0,05 g 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) (XI) in 5 ccm Ammoniak wurde am Wasserbade zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und die filtrierte Lösung mit Silbernitratlösung versetzt. Der entstandene rotorange Niederschlag wurde abgesaugt und zweimal aus heißem Wasser umkristallisiert. Zur Analyse wurden die braunroten Nädelchen bei 105° getrocknet.

$C_{17}H_9O_4Ag$. Ber. Ag 28,02. Gef. Ag 27.58.

Leicht lösl. in wäßrigem Ammoniak mit rotgelber Farbe.

2-Acetoxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) $C_{19}H_{12}O_5$. 0,1 g 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) (XI) werden in 5 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, nach dem Erkalten mit einer Mischung von 0,2 ccm konz. H_2SO_4 und 1 ccm Essigsäureanhydrid versetzt und 4 Stunden bei Zimmertemp. stehen gelassen. Beim Eingießen in Wasser erhält man einen gelben Körper, der getrocknet und aus 25 ccm Benzin (Sdp. 60 bis 70°) umkristallisiert wird, wobei die erst ausfallenden, etwas klebrigen Anteile verworfen werden. Die gelben Nadeln schmelzen nach nochmaligem Umkristallisieren aus Benzin bei 146° (korr.).

$C_{19}H_{12}O_5$. Ber. C 71,23, H 3,78. Gef. C 71,34, H 3,77.

Leicht lösl. in den meisten org. gebräuchl. Lösungsm.; lösl. in Pyridin unter Verseifung, ebenso in kalter konz. H_2SO_4 unter Rotgelbfärbung; lösl. auch in heißer wäßriger NaOH unter Verseifung mit rotgelber Farbe.

2-p-Toluidino-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) $C_{24}H_{17}NO_3$ *(XII).*

0,2 g 2-Oxy-3-benzoyl-naphthochinon-(1,4) (XI) werden mit 0,11 g p-Toluidin in einigen ccm Eisessig kurz aufgekocht. Mehrmals aus Alkohol umkristallisiert, schmelzen die orangegelben Blättchen von rhombischem bis sechseckigem Umrisse bei 163°.

$C_{24}H_{17}NO_3$. Ber. C 78,44, H 4,67, N 3,82. Gef. C 78,00, H 4,68, N 3,94.

Kristallisiert auch aus A. oder verd. Aceton; leicht lösl. in den meisten organ. gebräuchl. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin und Ä.; färbt sich mit kalter konz. H_2SO_4 rot und löst sich mit rotgelber Farbe; löst sich in methylalkoholischer NaOH mit roter Farbe.

1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{26}H_{20}O_4$ *(XIII).*

0,5 g 1,4-Dioxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (III) werden mit 5 ccm Dimethylsulfat und 2 ccm 50%iger KOH geschüttelt, wobei sich der

Kolbeninhalt bis zum Sieden erhitzt. Durch weitere Zugabe von KOH bis zur völligen Zersetzung des Dimethylsulfats wird die Methylierung beendet. Das abgeschiedene, rasch kristallin erstarrende Öl wird mit Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert. Die farblosen quadratischen Blättchen schmelzen bei 128° (korr.).

$C_{26}H_{20}O_4$. Ber. C 78,77, H 5,09, OCH_3 15,66.
Gef. C 78,80, H 4,85, OCH_3 15,55.

Leicht lösl. schon in der Kälte in fast allen gebräuchl. org. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin und Amylalkohol; unlösl. in kalter konz. H_2SO_4.

9,10-Dimethoxy-1,4-diphenyl-2,3-diaza-anthracen $C_{26}H_{20}N_2O_2$ *(XIV).*

0,5 g 1,4-Dimethoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (XIII) werden in 20 ccm Alkohol gelöst und mit 3 Tropfen Hydrazinhydrat 20 Min. zum Sieden erhitzt. Die ausfallenden hellgelben Nädelchen werden zweimal aus Alkohol umkristallisiert. Sie röten sich ab 225° und geben bei 236,5° (korr.) eine tiefrote Schmelze.

$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 79,54, H 5,14, N 7,16. Gef. C 79,73, H 5,20, N 7,40.

Gelbe feine Nädelchen aus Bzn., Amylalkohol und Bzl. sowie aus verd. Aceton oder Pyridin. Kalte konz. H_2SO_4 färbt die Teilchen rot und löst sie mit gelber Farbe.

Zur Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien.[1]

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A. G., Lenzing, O.-Ö.

(Eingelangt am 2. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In neueren Untersuchungen[2] wurde gefunden, daß aus gut aufgeschlossenen gebleichten Buchensulfitzellstoffen hergestellte Alphacellulosen keine wesentlichen Mengen von furfurolliefernden Stoffen enthalten. Die Bestimmung des Furfurols erfolgte nach der Methode von *Tollens*, und zwar durch Fällung der Destillate mit Barbitursäure. Diese Befunde stehen im Einklang mit früheren Beobachtungen von *E. Hägglund*[3] und *F. W. Klingstedt*. Diese Forscher untersuchten gebleichte Sulfitzellstoffe (Edelcellulose) und die daraus hergestellten Alphacellulosen und fanden die Alphacellulosen frei von Pentosan. Die Bestimmung des Furfurols war bei diesen Untersuchungen gleichfalls mit Barbitursäure vorgenommen worden. Demgegenüber fand *E. Correns*[4] bei der Herstellung von Zellstoffen mit hohem Reinheitsgrad, daß die alkaliresistenten Anteile von gebleichten Buchensulfitzellstoffen, die längere Zeit mit 17,5%iger Natronlauge behandelt worden waren, noch erhebliche Mengen Pentosan enthalten. Es wurde ein Grenzwert von etwa 3% angegeben. Die Bestimmung[5] der Furfurolwerte war nach der Methode von *Tollens* durch Titration mittels Bromid-Bromat vor-

[1] Gleichzeitig VI. Mitteilung „Beiträge zur Kenntnis von Fasercellulosen". IV. und V. Mitteilung im Druck; III. Mitteilung Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 84 (1948). Die vorliegenden Untersuchungen waren im Herbst 1945 abgeschlossen.

[2] *Kleinert, Hingst* und *Simmler*, Kolloid-Z. **108**, 137 (1944).

[3] *E. Hägglund*, Holzchemie, 1. Aufl., S. 56; 2. Aufl., S. 63.

[4] Forschungsber. d. ZKR., H. 1, S. 44—53.

[5] Nach privater Mitteilung von Herrn Dr. *E. Correns*, Sept. 1944.

genommen worden. Auch bei Furfurolbestimmungen von gebleichten Baumwoll-Linters[6] waren unter Verwendung der Bromid-Bromat-Methode Werte gefunden worden, die nicht vernachlässigt werden können.

Da die Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Zellstoffen in neuerer Zeit an Bedeutung gewonnen hat, soll im folgenden diese Frage näher behandelt und über diesbezügliche Untersuchungen berichtet werden.

Die Ermittlung von Pentosanen und anderen furfurolliefernden Substanzen in Zellstoffen erfolgt durch Abspaltung von Furfurol mittels 13 gew.-%iger Salzsäure in abgeänderter Form[7] nach *Tollens* oder mittels 23,1 gew.-%iger Bromwasserstoffsäure nach *G. Jayme* und *P. Sarten*[8] und Erfassung des gebildeten Furfurols. Die Bestimmung des freigesetzten Furfurols wird meist durch Titration nach der von *Pervier* und *Gortner*[9] sowie *Powell* und *Whittaker*[10] vorgeschlagenen und von *Kullgren* und *Tydén*[11] verbesserten Titrations-Methode mittels Bromid-Bromatlösung, oder gravimetrisch durch Fällung mittels Barbitursäure oder Thiobarbitursäure vorgenommen. *Lechner* und *Illig*[12] zeigten in kritischen Untersuchungen, daß die Genauigkeit der gravimetrischen Bestimmung durch Fällen mit Barbitursäure, die auf *E. Unger* und *R. Jäger*[13] zurückgeht, weit größer ist als bei der Bromid-Bromattitration.

Die maßanalytische Bestimmung des Furfurols mittels Bromid-Bromatlösung soll gemäß *R. Sieber*[14] bzw. gemäß Einheitsmethode[15] durch Überführung von Furfurol in Brenzschleimsäure erfolgen, wobei 3 Molekülen Furfurol 6 Atome Brom bzw. Jod entsprechen. Damit die Oxydation des Furfurols nicht über Brenzschleimsäure hinausgeht, ist es nach *Jayme* und *Sarten* erforderlich, die Zeitdauer von 4 Min. bei 15° für die Einwirkung des Bromid-Bromatgemisches genau einzuhalten. Nach Beobachtungen von *E. E. Hughes* und *S. F. Acree*[16] reagieren bei der Bromierung des Furfurols bei Zimmertemperaturen wesentlich mehr als 2 Atome Brom mit 1 Mol Furfurol, während beim Arbeiten bei 0° C (Kühlen durch Eiswasser) pro Mol Furfurol bloß 1 Atom Brom zur Einwirkung kommen soll. In neueren Untersuchungen fanden *E. E. Hughes* und *S. F. Acree*,[17] daß bei der Ein-

---

[6] *U. H. Sieber*, zit. bei *G. Jayme* und *P. Schorning*, Papierfabrikant **36**, 248 (1938).

[7] *R. Sieber*, Die chem.-techn. Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papier-Industrie, S. 64. Berlin: Springer-Verlag. 1943. Merkblatt Nr. 9 der Faserstoffanalysenkommission der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Sonderdruck aus „Der Papierfabrikant" **38**, 255, 226 (1935).

[8] Biochem. Z. **308**, 109 (1941).

[9] Ind. Engng. Chem., **15**, 1167, 1255 (1923).

[10] J. Soc. chem. Ind. **43**, 35 (1924).

[11] Svenska Ing. Acad. Handlingar **1929**, Nr. 94; Referat Cellulosechemie **11**, 15 (1930).

[12] Biochem. Z. **299**, 174 (1938).

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1222 (1903).

[14] *R. Sieber*, Buch, S. 66, 371.

[15] Merkblatt Nr. 9 der Faserstoffanalysenkommission der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure.

[16] Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 123 (1934); Chem. Zbl. **1934 II**, 100.

[17] J. Res. nat. Bur. Standards **24**, 175 (1940); Chem. Zbl. **1941 I**, 40.

wirkung von 2 Atomen Brom pro Mol Furfurol keine Brenzschleimsäure, sondern ein Ketodihydrofurfurol gebildet wird. Methylfurfurol und Brenzschleimsäure reagieren in gleicher Weise wie Furfurol. *Fujita*[18] konnte nachweisen, daß bei der Bromid-Bromattitration von Furfurolverbindungen nach *Powell* und *Whittaker* die Umwandlung des Furankernes unter Bildung eines ungesättigten Ketoaldehyds erfolgt. *Matsukichiro Hamada* und *Kazuyuki Maekawa*[19] konnten weiters zeigen, daß bei der Bromierung von Furfurol, Methylfurfurol und Oxymethylfurfurol unter gleichen Bedingungen verschiedene Brommengen verbraucht werden. Dieselben Autoren fanden, daß auch die Einwirkungstemperatur für den Bromverbrauch von großem Einfluß ist.

In eigenen Untersuchungen wurde die Bromaufnahme von Brenzschleimsäure bei der Bromid-Bromat-Titration nach der Einheitsmethode überprüft. Wie die Werte der Tabelle 1 zeigen, lag der Bromverbrauch durchwegs höher als 3 Atome Brom pro Mol Brenzschleimsäure und war außerdem von der Einwirkungstemperatur abhängig.

Tabelle 1.

Titrationstemp. °C	Einwaage g Brenzschleimsäure	Verbrauch g Brom	Bromverbrauch, Atome Brom pro Mol Brenzschleimsäure
10	0,0323	0,0767	3,32
15	0,0237	0,0615	3,63
20	0,0174	0,0461	3,71
23	0,0303	0,0831	3,85

Aus den Untersuchungen von *Hughes* und *Acree* sowie den eigenen Befunden geht somit hervor, daß der bisher für die Furfuroltitration mittels Bromid-Bromat-Lösung angenommene Reaktionsmechanismus der Überführung von Furfurol in Brenzschleimsäure nicht zutreffend ist. In diesem Zusammenhang erschien es von Interesse zu prüfen, wie viele Atome Brom pro Mol Furfurol bei der üblichen Bromid-Bromat-Titration verbraucht werden. Zu diesem Zwecke wurden Einwaagen von frisch destilliertem,[20] reinem Furfurol in 13%iger Salzsäure gelöst und die Lösungen bei Zimmertemperatur der Titration mit n/10 Bromid-Bromat-Lösung unterworfen. Im Mittel mehrerer Bestimmungen (Tabelle 2) ergab sich ein Bromverbrauch von 2,28 Atomen Brom pro Mol Furfurol.

---

[18] Referiert bei *Matsukichiro Hamada* und *Kazuyuki Maekawa*, s. Fußnote 19.

[19] J. agric. chem. Soc. Japan, Bull. **16**, 581 (1940); Chem. Zbl. **1944 I**, 1201.

[20] Reines Furfurol wurde dreimal destilliert und mit frisch ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknet.

Tabelle 2.

Einwaage g Furfurol	Bromverbrauch		1 Mol Furfurol entsprechen Atome Brom
	ccm n/10 Br	g Brom	
0,1027	24,37	0,1948	2,28
0,0953	22,62	0,1808	2,28
0,1227	28,97	0,2315	2,27
0,1044	24,88	0,1988	2,29

Vergleichsweise wurden Einwaagen des gleichen Furfurols in 13%iger Salzsäure gelöst und der Fällung mit Barbitursäure unterworfen. Die Auswaagen wurden einerseits unter Benutzung der von *Jayme*[8] und *Sarten* angegebenen Umrechnungsfaktoren,[21] anderseits mit Hilfe der bekannten Formel[22] in g Furfurol ausgedrückt (Tabelle 3). Das Gesamtflüssigkeitsvolumen betrug bei allen Fällungen durchwegs 300 ccm.

Tabelle 3.

Einwaage g Furfurol	Auswaage g Furfurolbarbitursäure	Berechnet[21] g Furfurol	Ausbeute %	Berechnet[22] g Furfurol	Ausbeute %
0,1535	0,3167	0,1516	98,76	0,1493	97,25
0,1291	0,2657	0,1278	98,99	0,1255	97,22
0,1390	0,2857	0,1370	98,56	0,1348	97,00
0,0144	0,0261	—	—	0,0139	96,6
0,0142	0,0259	—	—	0,0138	97,2
0,0131	0,0236	—	—	0,0127	96,9

Wie die Ausbeuteziffern bei den gravimetrischen Bestimmungen reiner Furfurollösungen zeigen, wurde je nach der gewählten Einwaagengröße im Vergleich mit den bromometrischen Werten im Durchschnitt um etwa 1,2% bis 3,1% zu wenig Furfurol gefunden.

Um bei den Untersuchungen pentosanarmer Zellstoffe die Furfurolwerte unabhängig voneinander auf verschiedenen Wegen ermitteln zu können, haben wir außer den bromometrischen und gravimetrischen auch kolorimetrische Furfurolbestimmungen durchgeführt. *R. A. Stillings* und *B. L. Browning*[23] haben vor kurzem eine spektrophotometrische Methode zur Bestimmung kleiner Furfurolmengen angegeben, wobei die mit Natronlauge in Gegenwart von Phenolphthalein genau neutralisierte Probe, die 0,05 bis 0,45 mg Furfurol enthalten soll, nach Verdünnen und Zusatz von Kochsalzlösung bis zu einem Gesamtgehalt von 2% Natriumchlorid mit einem Gemisch von 50 ccm Eisessig und genau 5 ccm frisch destilliertem Anilin versetzt wird. Nach 55 Min. langem

[21] *R. Sieber*, Buch, S. 71, Tabelle 7.
[22] *R. Sieber*, Buch, S. 65.
[23] Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 499 (1940).

Stehen im Dunkeln bei 25° C wird die Lichtdurchlässigkeit spektrophotometrisch gemessen.

Methyl- und Oxymethylfurfurol sollen, sofern ihre Konzentrationen geringer als die des Furfurols sind, nur geringe Fehler bedingen. Da geeignete spektrophotometrische Meßgeräte nicht immer zur Verfügung stehen und geringe Verunreinigungen des Eisessigs Störungen hervorrufen können, haben wir[24] eine einfache photokolorimetrische Bestimmung kleiner Furfurolmengen entwickelt, bei welcher statt mit einem Gemisch aus Eisessig und Anilin, mit einem Gemisch aus Anilinsulfat und Anilin gearbeitet wird und die Lichtabsorption an Hand empirischer Eichkurven in Abhängigkeit von der Reaktionzeit gemessen wird.

Als brauchbar hat sich folgende Arbeitsvorschrift erwiesen:

Von dem auf 500 ccm mit 13%iger Salzsäure aufgefüllten Destillat der *Tollens*-Destillation werden je nach der Furfurolkonzentration 2 bis 5 ccm entnommen, in die Küvette eines Photometers nach *B. Lange* gebracht, nach Zusatz von einem Tropfen Phenolphthaleinlösung mit 10%iger Natronlauge neutralisiert, mit einem Tropfen einer 13%igen Salzsäure angesäuert und sodann mit 15%iger Natriumchloridlösung auf 15 ccm aufgefüllt und gut durchgemischt. Nachdem die Küvette samt Inhalt auf 25° C eingestellt ist, werden 5 ccm eines Gemisches, das pro 1000 ccm destillierten Wassers 40 g Anilinsulfat und 20 g frisch destilliertes Anilin enthält, zugesetzt und sofort der Inhalt der Küvette durch Rühren mittels eines dünnen Glasstäbchens gut durchgemischt. Der Zeitpunkt des Zusatzes und der Ablesungen nach 1, 2, 3, 4 und 5 Min. werden mittels Stoppuhr festgestellt. In der Vergleichsküvette wird ein Gemisch aus 5 ccm Wasser und 15 ccm 15%iger Natriumchloridlösung verwendet. Die Lichtabsorption wird 1, 2, 3, 4 und 5 Min. nach Herstellung des zu untersuchenden Gemisches gemessen. Die Furfurolwerte werden direkt aus einem empirisch ermittelten Nomogramm abgelesen. Aus den Ablesungen jeder Meßreihe wird das Mittel bestimmt.

Zur Überprüfung und in Ergänzung unserer früheren Untersuchungen[2] haben wir eine Reihe von Kunstseidenzellstoffen (Tabelle 4) und die daraus hergestellten Alphacellulosen (Tabelle 5) bromometrisch, gravimetrisch und photokolorimetrisch auf die bei der *Tollens*-Destillation abspaltbaren Furfurolmengen untersucht.

Bei den Zellstoffen 1 bis 6 handelt es sich um alkalisch veredelte Zellstoffe, während die übrigen Zellstoffe außer einer sorgfältigen Bleiche keine Nachbehandlung erfahren haben. Sämtliche Zellstoffe sind nach dem Sulfitverfahren hergestellt. Der Zellstoff EB ist ein typischer Buchenzellstoff, der Zellstoff NF ein nordischer Fichtenzellstoff.

Tabelle 4 zeigt, daß bei den nicht alkalisch behandelten Zellstoffen die gravimetrisch mit Barbitursäurefällung bestimmten Furfurolwerte mit den bromometrisch und kolorimetrisch erhaltenen Werten annähernd übereinstimmen. Die alkalisch veredelten Zellstoffe ergaben dagegen

[24] *E. Haupt, Th. Kleinert* und *E. Stach*, Mitt. Chem. Forschungsinst. Ind. Österr. **1**, 97 (1947).

bei den gravimetrischen Bestimmungen keine Fällungen, sondern bloß schwache Trübungen. Ebenso ergaben sämtliche Alphacellulosen keine Barbitursäurefällungen, sondern bloß unwägbare schwache Trübungen.

Die Untersuchungen wurden weiters ausgedehnt auf einen Zellstoff, dessen Alphacellulose ein zweitesmal mit 17,5%iger Natronlauge behandelt worden war und welcher weiters in Form der aus dem Xanthogenat umgefällten Regeneratcellulose zur Untersuchung gelangte (Tabelle 6).

Schließlich wurde vergleichsweise eine gebeuchte Baumwolle sowie die aus dieser Baumwolle über das Xanthogenat umgefällte Regeneratcellulose untersucht (Tabelle 7).

Tabelle 4.

Zellstoff Nr.	Alphacellulose %	D. P. visk.	Furfurolwerte in Prozenten		
			Bromometrisch	Kolorimetrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
1	94,9	747	1,64	1,50	Trübung, keine Fällung
2	92,7	546	1,61	1,52	„ „ „
4	95,2	622	1,42	1,35	„ „ „
5	94,0	572	1,57	1,50	„ „ „
6	95,0	756	1,76	1,75	„ „ „
3	94,5	1225	2,57	2,55	2,85
7	89,0	672	2,93	2,92	3,07
8	89,6	651	2,38	2,36	2,61
9	89,5	748	2,39	2,33	2,76
10	89,4	760	2,47	2,40	2,59
EB	88,9	670	3,36	3,40	3,22
NF	89,7	850	2,13	2,17	2,11

Tabelle 5.

Alphacellulose aus Zellstoff Nr.	Furfurolwerte in Prozenten		
	Bromometrisch	Kolorimetrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
1	0,85	0,63	Keine Fällung, schwache Trübung
2	0,96	0,91	„ „ „ „
4	0,74	0,71	„ „ „ „
5	0,96	0,81	„ „ „ „
6	0,90	0,84	„ „ „ „
3	1,00	0,90	„ „ „ „
7	0,94	0,90	„ „ „ „
8	0,96	0,90	„ „ „ „
9	0,99	0,82	„ „ „ „
10	1,03	1,01	„ „ „ „
EB	1,09	0,99	„ „ „ „
NF	0,86	0,71	„ „ „ „
Mittelwerte:	0,94	0,84	

Tabelle 6.

Zellstoff EB	Furfurolwerte in Prozenten		
	Bromometrisch	Kolorimetrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
Alphacellulose	1,09	0,99	Keine Fällung
Zweimal mit 17,5% NaOH behandelt	0,92	0,83	„ „
Umgefällt über Xanthogenat	1,13	1,10	„ „

Tabelle 7.

Indische Baumwolle	Furfurolwerte in Prozenten		
	Bromometrisch	Kolorimetrisch	Gravimetrisch mit Barbitursäure
30 Min. mit 10% NaOH bei 130° C im Autoklaven gebeucht	0,77	0,71	Keine Fällung
Gebeucht und umgefällt über Xanthogenat	0,81	0,77	„ „
Gebeucht und umgefällt über Xanthogenat, Regeneratcellulose mit 5%iger NaOH nachgewaschen	0,62	0,55	„ „

Wie die Tabellen 5, 6 und 7 zeigen, konnten bei der Untersuchung von mit Mercerisierlauge behandelten Zellstoffen und Baumwolle in den Destillaten der *Tollens*-Bestimmung Fällungen mittels Barbitursäure nicht erhalten werden, während sowohl die bromometrische, als auch die kolorimetrische Methode scheinbare Furfurolwerte ergaben. Diese Unstimmigkeit kann ihre Ursache entweder in der zusätzlichen Bildung von bromverbrauchenden bzw. mit Anilin reagierenden Stoffen bei der Destillation der Cellulosematerialien mit 13%iger Salzsäure haben, oder aber in einer nicht völligen Ausfällung des gebildeten Furfurols mit Barbitursäure begründet sein. Da die bromometrischen und kolorimetrischen Befunde durch das zufolge Säurewirkung aus den Glukosebausteinen der Cellulose gebildete Oxymethylfurfurol beeinflußt sein können, wurde in weiteren Untersuchungen reinste Glukose einerseits der Destillation mit 13%iger Salzsäure nach *Tollens*, anderseits der Destillation mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure nach *G. Jayme* und *P. Sarten*[25] unterworfen. Die Untersuchungsbefunde sind in den Tabellen 8 und 9 zusammengefaßt.

Es zeigt sich, daß in beiden Fällen bromverbrauchende, mit Anilin reagierende Stoffe gebildet werden, deren Menge nicht vernachlässigt werden darf. Es handelt sich der Hauptsache nach um Oxymethyl-

[25] Naturwiss. 28, 823 (1940).

Tabelle 8. Destillation von Glukose mit 13%iger Salzsäure nach *Tollens*.
Einwaage je 5,0000 g Glukose.

Versuch Nr.	Bromometrisch	Scheinbare Furfurolwerte Prozent		
		Bromometrisch nach 2 Stunden Kochen des Destillats am Rückflußkühler	Bromometrisch nach Redestillation des Destillats	Kolorimetrisch
1	0,88	0,58	0,32	0,70
2	0,88	0,64	0,39	0,70
3	0,87	0,66	0,41	0,70
Mittel	0,88			0,70

furfurol. Seine Bildung ist zeitabhängig, wie aus Vers. 4 (Tabelle 9) hervorgeht, bei welchem die Destillationsdauer von 120 Min. auf 200 Min. erhöht worden war. Die Untersuchungen zeigen weiters, daß bei der *Tollens*-Destillation entgegen den Angaben der Literatur weder ein 2stündiges Kochen[26] der Destillate am Rückflußkühler, noch eine Redestillation[27] der Destillate ausreichend sind, um Oxymethylfurfurol restlos zu zerstören. Die Destillation von Glukosen mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure, die in der von *Jayme* und *Sarten* angegebenen Apparatur genau nach Vorschrift durchgeführt wurde, ergab wohl gegenüber der Destillation mit Salzsäure etwas geringere Bromverbrauchszahlen, die aber dennoch bei der Bestimmung kleiner Furfurolwerte in Cellulosematerialien die Befunde verfälschen können. Ein Rückschluß auf das Maß dieses Einflusses läßt sich nicht ohne weiteres machen, da bei der Destillation von Cellulose mit Halogenwasserstoffsäuren die Glukosebildung nach und nach erfolgt und dementsprechend die für die Oxymethylfurfurolbildung verfügbare Glukosekonzentration weitaus geringer ist als im Falle der Destillation von Glukose mit Halogenwasserstoffsäuren, wo das Behandlungsmaterial von Anfang an in Monosenform vorliegt. Um diese Einflüsse möglichst auszuschalten, haben wir in

Tabelle 9. Destillation von Glukose mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure nach *Jayme* und *Sarten*.
Einwaage je 5,0000 g Glukose.

Versuch Nr.	Scheinbare Furfurolwerte Prozent	
	Bromometrisch	Kolorimetrisch
1	0,61	0,60
2	0,58	0,56
3	0,56	0,58
4	0,70	0,70

[26] S. *G. Jayme* und *P. Schorning*, Papierfabrikant **36**, 248 (1938).
[27] S. *R. Sieber*, Buch, S. 66.

Vergleichsversuchen ein und dieselbe Alphacellulose einerseits direkt der *Tollens*-Destillation unterworfen, anderseits das Material zuerst bei Zimmertemp. einer Totalhydrolyse mittels konz. Salzsäure unterzogen und das Hydrolysat nach Einstellung der Salzsäure auf einen Gehalt von 13% ebenfalls der *Tollens*-Destillation unterworfen. Die bei den bromometrischen Bestimmungen des Hydrolysats erhaltenen Werte waren jedoch nur wenig höher als die Werte der Alphacellulose. Auf Grund dieses Befundes erscheint uns ein Vergleich der Befunde an Alphacellulosen und Glukose für berechtigt. Wie die Gegenüberstellung in Tabelle 10 zeigt, ergibt sich bei den bromometrischen und kolorimetrischen Bestimmungen im Durchschnitt eine Differenz von etwa 0,1 bis 0,2%, womit unsere früheren Befunde, daß in Alphacellulose aus gut aufgeschlossenen und gebleichten Zellstoffen keine wesentlichen Mengen Pentosan enthalten sind, bestätigt werden.

Tabelle 10. *Tollens*-Destillation.

Mittelwerte	Scheinbare Furfurolwerte Prozent	
	Bromometrisch	Kolorimetrisch
Alphacellulose (Tabelle 5)	0,94	0,84
Glukose (Tabelle 8)	0,88	0,70
Differenz	0,06	0,14

Diese Befunde eröffnen eine einfache Möglichkeit zur Bestimmung kleiner Mengen abspaltbaren Furfurols aus pentosanarmen Cellulosematerialien. Es ist folgende Arbeitsweise vorgesehen:

Das Cellulosematerial wird zunächst einer Totalhydrolyse mit konz. Salzsäure unterworfen. Nach Einstellung des Salzsäuregehaltes im Hydrolysat auf einen Gehalt von 13% wird die *Tollens*-Destillation durchgeführt und im Destillat bromometrisch die Summe von Furfurol und Oxymethylfurfurol, ausgedrückt als Furfurol, bestimmt. Zieht man von diesem Wert den scheinbaren Furfurolwert ab, der bei der *Tollens*-Destillation einer entsprechenden Glukosemenge und der anschließenden bromometrischen Titration des Destillats erhalten wird, so ergibt sich als Differenz ein Wert, der dem wahren Furfurolwert des Cellulosematerials nahekommt. Die skizzierte Arbeitsweise wird in Versuchsreihen geprüft werden und es soll darüber nach Abschluß der Untersuchungen berichtet werden. In einer weiteren Veröffentlichung werden wir über die Beeinflussung der Barbitursäurefällung von Furfurol durch das in den *Tollens*-Destillaten von Cellulosematerialien anwesende Oxymethylfurfurol berichten.

Zusammenfassung.

Unsere früheren Befunde, nach welchen in den Alphacellulosen von gut aufgeschlossenen Zellstoffen keine wesentlichen Pentosanmengen enthalten sind, werden bestätigt.

Bei der Destillation von Cellulosematerialien mit 13%iger Salzsäure nach *Tollens* wird stets Oxymethylfurfurol gebildet, das sowohl bei der bromometrischen Titration als auch bei der kolorimetrischen Bestimmung mit Anilin mitbestimmt wird. Das in den *Tollens*-Destillaten vorhandene Oxymethylfurfurol beeinträchtigt ferner die Fällung kleiner Furfurolmengen mittels Barbitursäure.

Frau Dipl.-Ing. *Elfriede Stach* danke ich auch an dieser Stelle für die Durchführung zahlreicher Furfurolbestimmungen.

Zur gravimetrischen Pentosanbestimmung in Cellulosematerialien mittels Barbitursäure.[1]

Von

Th. Kleinert.

Aus der Lenzinger Zellwolle- und Papierfabrik A.-G., Lenzing, O.-Ö.

(Eingelangt am 2. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 7. Okt. 1948.)

In der vorangehenden Experimentaluntersuchung[2] war gefunden worden, daß die gravimetrisch mittels Barbitursäurefällung bestimmten Furfurolwerte pentosanarmer Kunstseidenzellstoffe mit den bromometrisch ermittelten Werten nur annähernd übereinstimmen. Die Alphacellulosen derselben Zellstoffe ergaben bei der bromometrischen Titration wohl gewisse Furfurolwerte, jedoch mit Barbitursäure keine Fällungen. Weiters war an Modellversuchen gefunden worden, daß sowohl bei der *Tollens*-Destillation[3] mit 13%iger Salzsäure, als auch bei der Destillation mit 23,1%iger Bromwasserstoffsäure nach *G. Jayme* und *P. Sarten*[4] aus den Glukosegliedern der Cellulose Oxymethylfurfurol gebildet wird, dessen Menge nicht vernachlässigt werden darf, da es bei der bromometrischen Titration der Destillate einen Bromverbrauch verursacht und damit scheinbare Furfurolwerte vortäuscht. Die festgestellten Unstimmigkeiten zwischen den Werten der Bromat-Bromid-Titration und den Barbitursäurefällungen bei pentosanarmen Cellulose-

[1] Gleichzeitig VII. Mitteilung „Beiträge zur Kenntnis von Fasercellulosen".

[2] *Th. Kleinert*, Zur Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien. Mh. Chem. **80**, 346 (1949).

[3] *R. Sieber*, Die chem.-techn. Untersuchungsmethoden der Zellstoff- und Papierindustrie, S. 64. Berlin: Springer-Verlag. 1943. — Merkblatt Nr. 9 der Faserstoffanalysenkommission der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure. Sonderdruck aus Papierfabrikant **38**, 255, 226 (1935). — *Percier* und *Gortner*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **15**, 1167, 1255 (1923). — *Powell* und *Whittaker*, J. Soc. chem. Ind. **43**, 35 (1924). — *Kullgren* und *Tydén*, Svenska Ing.-Acad. Handlingar **1929**, Nr. 94; Referat Cellulosechemie **11**, 15 (1930).

[4] Biochem. Z. **308**, 109 (1941).

materialien ließen es möglich erscheinen, daß die Barbitursäurefällungen des Furfurols in den Destillaten der Pentosanbestimmung durch geringe Mengen von bei den Destillationen gebildetem Oxymethylfurfurol beeinflußt werden. Zur Klärung dieser Frage, die besonders für die Untersuchung pentosanarmer Cellulosematerialien von Wichtigkeit ist, wurden aus reinen Furfurol- und Oxymethylfurfurollösungen zusammengesetzte Gemische untersucht.

Die Furfurollösungen wurden durch Auflösen eingewogener Mengen von reinstem, dreimal frisch destilliertem und über ausgeglühtem Natriumsulfat getrocknetem Furfurol in 13%iger Salzsäure gewonnen. Als Oxymethylfurfurollösungen wurden Destillate der *Tollens*-Destillation von reinster Glukose benutzt, deren Oxymethylfurfurolgehalt bromometrisch bestimmt wurde. In diese Destillate wurde zum Teil direkt Furfurol eingewogen. Es wurden Versuchsreihen mit verschiedenem Furfurol- und Oxymethylfurfurolgehalt der Lösungen durchgeführt. Die Gesamtflüssigkeitsvolumen bei den Fällungen betrugen stets 300 ccm. Das Fällungsmittel wurde in der berechneten sechsfachen Menge in Form einer 1%igen salzsauren Lösung zugesetzt.

Tabelle 1.

Einwaage Furfurol	Einwaage Oxymethylfurfurol		Auswaage Furfurolbarbitursäure	Differenz
g		(Ausgedrückt als g Furfurol)	g	
0,0350	—		0,0629	—
0,0350	0,0114	(0,0087)	0,0544	— 0,0085
0,0350	0,0231	(0,0175)	0,0425	— 0,0204
0,0350	0,0462	(0,0350)	Keine Fällung	— 0,0629

Tabelle 2.

Einwaage Furfurol	Einwaage Oxymethylfurfurol		Auswaage Furfurolbarbitursäure	Differenz
g		(Ausgedrückt als g Furfurol)	g	
0,0348	—		0,0621	—
0,0348	0,0110	(0,0083)	0,0536	— 0,0085
0,0706	—		0,1286	—
0,0706	0,0110	(0,0083)	0,1231	— 0,0055
0,1540	—		0,3161	—
0,1540	0,0110	(0,0083)	0,3175	+ 0,0014

Die obigen Tabellen zeigen, daß bei kleinen Furfurolmengen die Fällungen mit Barbitursäure durch Oxymethylfurfurol beeinflußt werden. Bei einem Mengenverhältnis von Furfurol zu Oxymethylfurfurol kleiner als etwa 1 : 1 tritt keine Fällung mehr ein. Dieser Befund erklärt die

Unstimmigkeiten der gravimetrisch und der bromometrisch bestimmten Furfurolwerte bei pentosanarmen Cellulosematerialien. Möglicherweise treten Furfurol und Oxymethylfurfurol mit Barbitursäure unter Bildung von gemeinsamen Reaktionsprodukten höherer Löslichkeit zusammen. Ist das Mengenverhältnis nach Seite höherer Furfurolkonzentrationen verschoben, dann tritt der fällungshemmende Einfluß des Oxymethylfurfurols mehr und mehr zurück. Zum Vergleich haben wir eine Reihe von Zellstoffen mit steigenden Pentosangehalten der *Tollens*-Destillation unterworfen und in den Destillaten die scheinbaren Furfurolwerte sowohl durch bromometrische Titration als auch durch Barbitursäurefällung bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3.

Zellstoff Nr.	Scheinbare Furfurolwerte %	
	Bromometrisch	Barbitursäurefällung
11 Fichte veredelt ..	1,00	Keine Fällung
12 „ „ ..	1,25	„ „
13 „ „ ..	1,80	Trübung
14 Fichte	2,07	0,48
15 „	2,28	1,69
16 „	2,41	2,37
17 „	2,55	2,56
18 „	2,88	2,60
19 Buche	3,27	3,19
20 „	3,41	3,32
21 „	3,92	3,88

Für die Berechnung der Furfurolwerte aus dem Bromverbrauch wurde der in früheren Untersuchungen[2] festgestellte Befund herangezogen, daß bei der Titration von 1 Molekül Furfurol 2,28 Atome Brom aufgenommen werden. Die Werte der Tabelle 3 lassen erkennen, daß eine Übereinstimmung der bromometrischen und gravimetrischen Befunde erst bei Furfurolwerten der Cellulosematerialien über 2,5% eintritt.

Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, daß bei der Bestimmung kleiner Pentosanmengen in Cellulosematerialien mittels Barbitursäurefällung das bei der *Tollens*-Destillation aus Glukoseresten der Cellulose gebildete Oxymethylfurfurol die Fällung beeinflußt bzw. vollständig hemmen kann. Bei Furfurolwerten von Cellulosematerialien über etwa 2,5% wurde annähernd Übereinstimmung zwischen den bromometrisch und den durch Barbitursäurefällung bestimmten Furfurolwerten gefunden.

Spaltungen mittels Diazoniumverbindungen.

IV. Mitteilung: Über Oxybenzophenone.

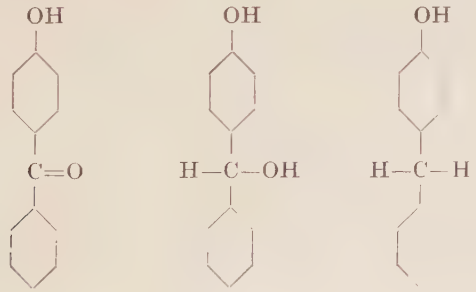
Von

G. Zigeuner und E. Ziegler.

Aus dem Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie der Universität Graz.

(Eingelangt am 15. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 18. Nov. 1948.)

Bei ihren Untersuchungen über die Spaltung von Phenolderivaten mittels Diazoniumverbindungen konnten *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[1, 2] p-Oxycarbonylverbindungen isolieren, die einer weiteren Kupplung nicht zugänglich waren. Das Auftreten der p-Oxybenzoylbenzoesäure(2) bei Spaltung des Phenolphthaleins[2] und ihr passives Verhalten gegenüber Diazoniumverbindungen wurde der elektronenabziehenden Wirkung der Carbonylgruppe zugeschrieben.



I. II. III.

Das p-Oxybenzophenon (I), ein der Benzoylbenzoesäure analog gebautes Keton, zeigte im alkalischen Medium Kupplungsreagenzien

[1] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, I. Mitteilung der Reihe, Mh. Chem. **79**, 363 (1948).

[2] *G. Zigeuner* und *E. Ziegler*, II. Mitteilung der Reihe, Mh. Chem. **79**, 371 (1948).

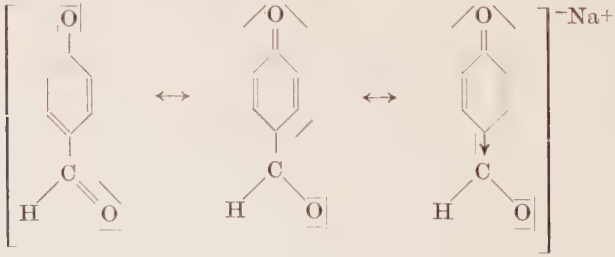
gegenüber dasselbe Verhalten. Eine Umsetzung des p-Oxybenzophenons (I) konnte weder mit p-Nitro- noch mit 2,4-Dinitro-benzoldiazoniumchlorid erzielt werden, vielmehr wurde aus den Ansätzen das Benzophenon I jeweils quantitativ zurückerhalten.

Hingegen wurde das p-Oxybenzhydrol (II) durch p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid in 4-Oxy-4′-nitroazobenzol und Benzaldehyd gespalten. Die letzte Reduktionsstufe des p-Oxybenzophenons, das p-Benzylphenol (III), kuppelt wie ein p-alkyliertes Phenol in der o-Stelle.

Das 4,4′-Dioxybenzophenon reagierte nicht mit Diazoniumverbindungen. Bemerkenswert ist, daß eine Carbonylgruppe, wie am Beispiel letzterer Verbindung ersichtlich ist, die Wirkung zweier Hydroxyle ausschaltet. Versuche, eine Spaltung dieses Systems durch Kupplung des Oxims zu erreichen, schlugen gleichfalls fehl. Das Reaktionsprodukt dürfte der Klasse der von *J. Mai*[3] entdeckten Diazoxime angehören.

Die Passivität der erwähnten Benzophenone gegenüber Diazoniumverbindungen läßt diese als Abkömmlinge des p-Oxybenzaldehyds (IV) erscheinen, dessen Kupplungsunfähigkeit bereits von *W. Borsche* und *C. E. Bolser*[4] festgestellt wurde. Eine Nacharbeitung der Versuche obgenannter Autoren bestätigte deren Ergebnisse.

Nach Umwandlung der Carbonylgruppe des p-Oxybenzophenons zur sekundären Alkoholgruppe tritt die von *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*[5] an Phenolalkoholen beobachtete Spaltbarkeit mittels Diazoniumverbindungen auf. Die Ursache der leichten Spaltbarkeit von Phenolalkoholen bzw. ihren Abkömmlingen mag neben der elektronenspendenden Wirkung der phenolischen Hydroxylgruppe im alternierenden Effekt des alkoholischen Hydroxyls liegen, welcher die Ablösbarkeit der Oxymethylgruppe als Kation ermöglicht. Dies macht verständlich, daß das p-Benzylphenol (III) keiner Spaltung unterliegt. Grundlegend anders liegen die Verhältnisse bei p-Oxycarbonylverbindungen.

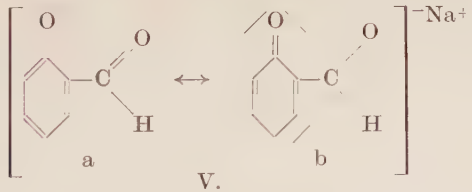


a. IV b. c.

[3] *J. Mai*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3418 (1891).
[4] *W. Borsche* und *C. E. Bolser*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 2094 (1901).
[5] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Mh. Chem. **79**, 42 (1948).

Durch Aufrichtung des Carbonylsauerstoffes wird unseres Erachtens der mesomere Zustand IV b ausgebildet, dessen Elektronensextett am Carbonylkohlenstoff durch das freie Elektronenpaar des Kernes ausgefüllt wird (IV c), welches normalerweise die Kupplungsfähigkeit des phenolischen Systems hervorruft. Die von *St. v. Kostanecki*[6] beobachtete Abspaltbarkeit der Carboxylgruppe der p-Oxybenzoesäure durch Diazoniumverbindungen widerspricht dem oben Gesagten nicht, da in diesem Falle zur Auffüllung des Elektronensextetts ein freies Elektronenpaar des zweiten Carboxylsauerstoffes herangezogen und somit der Phenolcharakter des Systems nicht gestört wird.

Wie *E. Tummeley*[7] fand, kuppelt der Salicylaldehyd (V), eine Oxycarbonylverbindung mit freier p-Stelle, glatt an derselben. Ebenso reagiert, wie wir zeigen konnten, das 2,2′-Dioxybenzophenon. Auch das Reduktionsprodukt des Salicylaldehyds, das Saligenin, verhält sich analog, während sich im p-Homosaligenin die vom Methylol besetzte o-Stelle der freien ungleich überlegen zeigt.[8] Die auffallende Reaktionsparallelität des Salicylaldehyds (V) und des Saligenins ist unseres Erachtens auf das Bestreben der Ausbildung einer Ladungssymmetrie zurückzuführen. Erleichtert wird dies in den Phenolaten der o-Oxycarbonylverbindungen voraussichtlich durch teilweise Abdeckung des Carbonylsauerstoffes durch das Na-Ion. Dieser Effekt scheint die elektronenabziehende Wirkung und somit die Auffüllung des Kohlenstoffelektronensextetts zu schwächen, wodurch die vollkommene Beanspruchung des freien Elektronenpaares des Phenolkernes verhindert und die Kupplungsfähigkeit des Systems erhalten bleibt (V b).



V.

Bestärkt wird letztere Ansicht durch Befunde einer Reihe von Forschern,[9, 10] wonach in freien o-Oxyaldehyden H-Brücken vorliegen, während diese bei p-Oxyaldehyden fehlen.

---

[6] *St. v. Kostanecki*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1695 (1891).

[7] *E. Tummeley*, Liebigs Ann. Chem. **251**, 182 (1889).

[8] *E. Ziegler* und *G. Zigeuner*, Über Phenolalkohole, XI. Mitteilung, Mh. Chem. **79**, 358 (1948).

[9] *N. V. Sidgwick* und *N. S. Bayliss*, Chem. Zbl. **1930 II**, 3253; J. chem. Soc. (London) **1930**, 2027.

[10] *J. Errera* und *P. Mollet*, Chem. Zbl. **1935 II**, 1335; Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **149**, 434.

Die schon von *W. Borsche* und *C. E. Bolser*[4] am p-Homosalicylaldehyd beobachtete Reaktionsträgheit gegenüber Diazoniumverbindungen wurde durch Nacharbeitung der Versuche bestätigt. Analog verhält sich der 2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd und der 2-Oxy-3-oxymethyl-5-methylbenzaldehyd. Die Inaktivität der freien bzw. durch die Oxymethylgruppe besetzten o-Stellen dieser Verbindungen dürfte durch den obwohl an sich geschwächten elektronenabziehenden Effekt der Carbonylgruppe hervorgerufen werden, welche Wirkung durch die Tendenz zur Ausbildung der Ladungssymmetrie nachhaltig unterstützt wird.

Nach *R. Wizinger*[11] wird die Gelbfärbung der Na-Salze der o-Oxycarbonylverbindungen durch das Antiauxochrom $\diagup C{=}O$ hervorgerufen. Dieselbe Wirkung müßte sich gleichfalls bei den Na-Phenolaten der p-Oxycarbonylverbindungen bemerkbar machen, was jedoch nicht der Fall ist. Durch die oben diskutierten Einflüsse der Ladungssymmetrie bzw. des Natrium-Ions kommt es in o-Oxycarbonylverbindungen zu keiner vollkommenen Auffüllung des Carbonylkohlenstoffsextetts und dadurch zur Gelbfärbung des Na-Phenolats. In p-Oxycarbonylverbindungen ist eine vollkommene Auffüllung des Elektronensextetts des Carbonylkohlenstoffes im Na-Salz gegeben und Farblosigkeit des Phenolats bedingt.

Experimenteller Teil.

1. *Spaltung des p-Oxybenzhydrols (II).*

1 g Benzhydrol II wurde in Natronlauge gelöst und mit der äquimolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid versetzt.

a) 4-Oxy-4′-nitroazobenzol wurde in der üblichen Weise aufgearbeitet. Plättchen aus Toluol oder Nitrobenzol. Schmp. 213°.

b) Benzaldehyd wurde aus dem Filtrat des Azokörpers in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons isoliert. Orangefarbene Nadeln aus Eisessig. Schmp. 235°.

$C_{13}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 19,58. Gef. N 20,03.

2. *Oxim des 4,4′-Dioxybenzophenons.*

1,7 g 4,4′-Dioxybenzophenon, 0,7 g Hydroxylaminchlorhydrat, 2,6 g Bariumcarbonat und 20 ccm Alkohol wurden 2 Tage am Wasserbad erhitzt. Der nach Abdunsten des Alkohols verbleibende gelbliche Niederschlag kristallisierte aus wäßrigem Alkohol. Das Kristallpulver schmolz bei 266 bis 267° u. Zers.

$C_{13}H_{11}O_3N$. Ber. N 6,11. Gef. N 6,09.

[11] *R. Wizinger*, Organische Farbstoffe, S. 31. Berlin und Bonn: Verlag Ferd. Dümmler. 1933.

Diese Verbindung wurde erstmalig von *E. Spiegler*,[12] jedoch ohne Schmelzpunktangabe beschrieben.

Durch Kupplung des Oxims mit p-Nitranilin wurde ein Produkt erhalten, das aus wenig Nitrobenzol in kleinen dunkelbraunen Plättchen anfiel und bei 244 bis 245° schmolz.

3. *Kupplung des p-Benzylphenols (III).*

Bei der Umsetzung des p-Benzylphenols (III) mit p-Nitrobenzol-diazoniumchlorid schied sich das Na-Salz des Azokörpers in dunkelbraunen Nadeln ab. Das 2,4′-Nitrobenzolazo-4-benzylphenol wurde aus Eisessig in kupferfarbenen, metallglänzenden Lanzetten erhalten, die bei 172 bis 173° schmolzen.

$C_{19}H_{15}O_3N_3$. Ber. N 12,61. Gef. N 12,98.

4. *2-Oxy-4,5-dimethylbenzaldehyd.*

2 g 2-Oxy-4,5-dimethylbenzylalkohol, 6 g m-nitrobenzolsulfosaures Natrium und 20 ccm 10%ige wäßrige Natronlauge wurden 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das Präparat wurde durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Farblose Plättchen aus verd. Alkohol, Schmp. 70°.

$C_9H_{10}O_2$. Ber. C 71,98, H 6,71. Gef. C 72,07, H 6,82.

Das Produkt war mit dem von *L. Gattermann*[13] aus 3,4-Xylenol und Chloroform erhaltenen identisch.

Ein Kupplungsversuch mit p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid verlief negativ. Der Aldehyd wurde durch Wasserdampfdestillation des Reaktionsgemisches unverändert zurückerhalten.

5. *2-Oxy-3-oxymethyl-5-methylbenzaldehyd.*

Die Kupplung verlief gleichfalls negativ. Aus der angesäuerten Lösung wurde der Aldehyd in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons isoliert. Orangefarbene Balken aus Nitrobenzol, Schmp. 239 bis 240° u. Zers.

$C_{15}H_{14}O_6N_4$. Ber. N 16,18. Gef. N 16,36.

6. *Kupplung des 2,2′-Dioxybenzophenons.*

1 g 2,2′-Dioxybenzophenon wurde im alkalischen Medium mit der doppeltmolaren Menge p-Nitrobenzoldiazoniumchlorid gekuppelt. Das 2,2′-Dioxy-5,5′-bis-(4-nitrobenzolazo)-benzophenon wurde durch Umkristallisieren aus Nitrobenzol in feinen orangeroten Nadeln erhalten, die bei 260° schmolzen.

$C_{25}H_{16}O_7N_6$. Ber. N 16,40. Gef. N 16,39.

Die Mikroanalysen wurden im hiesigen Institut von *E. Wiesenberger* durchgeführt.

[12] *E. Spiegler*, Mh. Chem. **5**, 199 (1884).
[13] *L. Gattermann*, Liebigs Ann. Chem. **357**, 328 (1907).

Die Entzündung gasförmiger, flüssiger und fester Brennstoffe in Luft.

Von

H. Mache, w. M. d. österr. Akad. d. Wiss.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Wien.

Mit 15 Abbildungen.

(Eingelangt am 28. Okt. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 4. Nov. 1948).

Mit Entzündung bezeichnen wir, dem Sprachgebrauch folgend, das Fortschreiten der Flamme über die Oberfläche eines Brennstoffes, wobei dieser gasförmig, flüssig oder fest, in Ruhe oder in Bewegung sein kann. Handelt es sich hierbei um eine unter Flammenbildung vor sich gehende Oxydation, so ist weiters zwischen dem Fall zu unterscheiden, daß der Brennstoff selbst schon genug Sauerstoff enthält — wie entsprechend vorgemischte Gasgemenge oder Explosivstoffe — und dem Fall, daß der zur Verbrennung nötige Sauerstoff zum großen oder größten Teil erst der umgebenden Atmosphäre entnommen werden muß. Besonders im letzteren Fall wird dann auch der Bewegungszustand dieser Atmosphäre bestimmend sein, jedoch um so schwerer in Rechnung gezogen werden können, als auch die von der Flamme selbst aufsteigenden gasförmigen Verbrennungsprodukte (Flammengase) solche Bewegungen in der umgebenden Luft veranlassen. Einer allgemeinen Behandlung weitaus am hinderlichsten ist aber die konvektive Fortleitung der Entzündung, wie sie durch eben diese aufsteigenden Flammengase eintritt, falls Brennstoff auch oberhalb der schon entwickelten Flamme vorhanden ist. Nur für den Fall, daß die Entzündung wesentlich nach unten verläuft, kann man hoffen, auch bei freier Verbrennung zu Ergebnissen von allgemeinerer Bedeutung zu gelangen.

Im folgenden werden einige Beispiele geregelter Entzündung gegeben, die zwar den Problemen der Praxis noch recht ferne stehen, möglicherweise aber doch den Weg zu einer theoretischen Behandlung dieser verwickelten Erscheinungen zu weisen vermögen.

Läßt man den Strahl eines brennbaren Gasgemisches aus einer glatten Düse ausströmen, so ist er von einem mit der Entfernung von der Mündung an Dicke wachsenden Mantel umgeben, in dem sich das Gemisch mit der umgebenden Luft durch Diffusion vermengt. Genähert kann man

hierbei mit *Jost*[1] das mittlere Quadrat der radialen Verschiebung der Moleküle mit $x^2 = 2\,D\,t$ annehmen, wo D den Diffusionskoeffizienten bezeichnet und t die Zeit, die seit dem Austritt aus der Düse verflossen ist. Um $\sqrt{x^2}$ ist schätzungsweise in der Höhe y (im Querschnitt $m\,n$, Abb. 1) das Gas in die Luft bzw. die Luft in das Gas eingedrungen. Hierbei ist $t = \frac{y}{U}$, wo U die Strömungsgeschwindigkeit (StrG) des Gasstrahls bedeutet. Von ihr setzen wir voraus, daß sie in der Düsenmündung über den ganzen Querschnitt des Strahles gleich groß ist und sich auch oberhalb der Düse in den achsennahen Teilen durch eine Strecke, die das Mehrfache des Durchmessers beträgt, nicht verändert. Das wurde durch Messungen mit dem Staurohr sichergestellt.[2] Ist unter Abb. 1 der Schnitt $m\,n$ in der Aufsicht dargestellt, so wird in a das aus der Düse strömende Gemisch und in b reine Luft vorhanden sein, während sich zwischen a und b alle Mischungsverhältnisse (MischV) vorfinden, die zwischen dem MischV des Gemisches und der reinen Luft gelegen sind. Zugleich sinkt auch die StrG vom Wert U des Gasstrahls auf den niedrigen Wert, mit dem die umgebende Luft infolge Reibung mitgeführt wird. Zwischen a und b liegen alle Übergangswerte der Konzentration und StrG. Hierbei wächst aber die letztere von außen nach innen weit rascher an, als in dieser Richtung die Verbrennungsgeschwindigkeit (VbrG) infolge der steigenden Konzentration zunimmt. Es ist z. B. die maximale VbrG eines Leuchtgas-Luft-Gemisches nur etwa doppelt so groß, als sie in der Nähe der unteren Zündgrenze gemessen wird, während die StrG von b bis a mindestens auf das Zehnfache ansteigt. Das ist zum Verständnis des Folgenden festzuhalten.

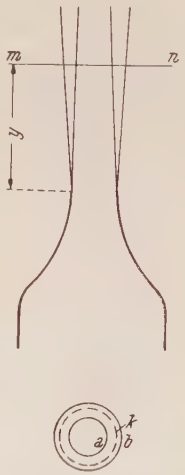


Abb. 1. Diffusion eines Gasstrahles mit der umgebenden Luft.

Nehmen wir zunächst an, daß das Gemisch so gasarm ist, daß sich noch kein auf der Düsenmündung sitzender Brennkegel erhalten läßt. Er kann dann noch immer mittels einer eigenen Zündflamme gebrannt werden. Ein solches kleines Zündflämmchen sei bei z in den Diffusionsmantel gebracht (Abb. 2). Es wird dann zwischen a und b einen Kreis k geben, auf welchem das MischV gerade dem an der unteren Zündgrenze vorhandenen entspricht. Von dort bis a bildet sich dann eine Brennfläche aus, die in der Strömung um so steiler steht, je näher sie a liegt,

[1] *W. Jost*, Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen, S. 210. Berlin: Springer-Verlag. 1939.

[2] *H. Mache* und *A. Hebra*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **150**, 163 (1941).

da, wie eben gesagt wurde, die StrG von außen nach innen weit rascher wächst als die VbrG. Von a nach innen zu bleiben aber StrG und VbrG konstant. Es bildet sich von dort an ein Kegel bestimmter Neigung, der je nach der Geschwindigkeit U des Gasstrahls eine größere oder geringere Höhe erreicht und auf der Seite der Zündflamme tiefer ansetzt als auf der gegenüberliegenden. Außerhalb k biegt sich schließlich der zerfranste Rand der erst bei k beginnenden normalen Brennfläche ringsherum nach oben (vgl. Abb. 5). Dieser schwach leuchtende Teil entsteht wie die Spitzen (Hauben), die sich nach *Davy* über einer Flamme bilden,

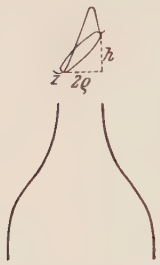


Abb. 2. Schiefer Kegel bei einseitiger Zündung.

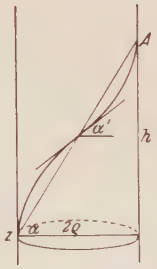


Abb. 3. Ausbreitung der Entzündung von einer Zündstelle über die Oberfläche des Strahles.

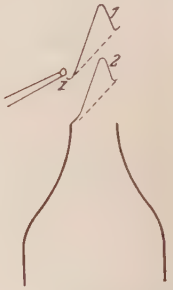


Abb. 4. Labile Zustände des schiefen Brennkegels.

wenn die umgebende Atmosphäre brennbares Gas, aber in so geringer Konzentration enthält, daß es nicht mehr zur Ausbildung einer normalen Brennfläche kommt.

Daß der untere Rand des Kegels schief im Strahl steht, erklärt sich aus der Übereinanderlagerung von Verbrennung und Entzündung. Das in z gebildete Flammenteilchen führt einerseits die Verbrennung radial in das Innere des Gasstrahls weiter, wobei die Geschwindigkeit dieser Verbrennung von k bis a wächst und von da ab konstant bleibt; anderseits breitet sich aber die Flamme auch als Entzündung über die Oberfläche des Gasstrahls aus, wobei sie in der Gasschicht bleibt, in welcher das der unteren Zündgrenze entsprechende MischV herrscht, also die selbständige Brennbarkeit einsetzt. Man wird annehmen dürfen, daß die Geschwindigkeit dieser Ausbreitung hier nicht wesentlich von der VbrG abweicht, die das brennbare Gas an seiner unteren Zündgrenze aufweist. Wir bezeichnen diese Entzündungsgeschwindigkeit (EntzG) mit C', während U' die StrG bedeuten soll, die im Kreis k vorhanden ist. Während dann die Entzündung auf k die halbe Peripherie $\varrho\,\pi$ des Zylinders zurücklegt (Abb. 3), wird sie zugleich von der dort vorhandenen Strömung um die Strecke h gehoben, so daß $\frac{\varrho\,\pi}{h} = \frac{C'}{U'}$ oder

$\frac{U'}{C'} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{h}{2\varrho} = \frac{2}{\pi} \operatorname{tg} \alpha$ ist, wo α den Winkel bezeichnet, den die Gerade $z\,A$ mit dem Horizont einschließt. Dieser Winkel wird mit wachsendem Gasgehalt des Gemisches rasch kleiner, da der Kreis k, in dem das MischV der unteren Zündgrenze erreicht wird, an eine Stelle rückt, wo U kleinere Werte aufweist. Für $\alpha = 57^1/_2{}^\circ$, wo $C' = U'$ wird, muß der Kegelrand im labilen Gleichgewicht sein und die geringste weitere Gaszufuhr ein Herablaufen der Entzündung bis in die unmittelbare Nähe der Düsenmündung veranlassen.

Die Basis des Brennkegels wird hierbei nicht von einer Ellipse gebildet, sondern von zwei um je die Hälfte des Zylinderumfanges entwickelte Schraubenlinien, die von der Zündstelle nach rechts und links ausgehen und sich, um h gehoben, gegenüber in A wieder treffen. Bringt man die beiden Hälften in Parallelprojektion zur Deckung, so ergibt sich also eine Sinuslinie wie in Abb. 3. Im tatsächlichen Flammenbild (Abb. 5) werden aber in der Regel weder die Kerbe bei z, noch die Spitze bei A deutlich wahrgenommen und die Basis als eine Ebene aufgefaßt, die den Strahl unter dem Steigungswinkel α' der Spirale schneidet. Im Gleichgewichtsfall ist wegen $\operatorname{tg} \alpha' = \frac{h}{\varrho\,\pi} = \frac{U'}{C'}$ dieser Winkel $\alpha' = 45^\circ$.

Abb. 5.

Abb. 6.

Bringt man also das Zündflämmchen z etwa 1 cm über der gleichweiten Düse an, so bildet sich bei entsprechender Einstellung des MischV der schiefe Kegel bald knapp unter z (Abb. 4, Lage 1), bald knapp über dem Düsenrand (Lage 2), wobei der kleinste auf- oder abwärts gerichtete Luftzug den Übergang von der einen in die andere Lage veranlassen kann. In der Tat liegt für diesen Fall des Gleichgewichtes der Winkel, den die Kegelbasis mit dem Horizont einschließt, bei 45°.

Steigert man den Gasgehalt des Gemisches nur wenig, so wird an den Strömungsverhältnissen im Strahl und seiner Umgebung nicht viel geändert. Doch rückt jetzt die Stelle, an der das MischV der unteren Zündgrenze erreicht wird, weiter nach außen. Der Kreis k kommt an eine Stelle kleinerer StrG zu liegen und die Entzündung läuft mit der Geschwindigkeit $C' - U'$ auf den Brennerrand herab. Die Zündflamme wird entbehrlich. Man muß U erhöhen, um den oben geschilderten Gleichgewichtszustand wieder herzustellen.

Enthält schließlich der Strahl überhaupt keine Luft, sondern nur brennbares Gas, so finden sich in der Diffusionsschichte alle MischV zwischen Null und 100% vor; der Kreis k rückt noch weiter hinaus, so daß U recht groß gemacht werden muß, um den labilen Zustand zu erhalten. Man wird für diesen Fall den Durchmesser der Düse herabsetzen müssen, um die „Abblasegeschwindigkeit" zu erreichen. So wurde statt der Düse ein entsprechend ausgezogenes Glasrohr verwendet, dessen Mündung nur 1 mm Weite besaß. Wählt man dann ein schweres Gas, wie Propan, so kann man es in größerer Entfernung über der Düse zünden und verbrennen, ohne daß der Gasstrahl selbst sich entzündet (Abb. 6). In dieser Höhe hat sich nämlich der Strahl bereits in Wirbel aufgelöst und mit der umgebenden Luft gemischt, so daß eine turbulente, brausende und sich selbst erhaltende Flamme entstanden ist. Bringt man aber, ohne die StrG zu ändern, der Düse näher ein Zündflämmchen an (Abb. 7), so entzündet sich darüber der Strahl und bildet eine ruhige Flamme nach Art einer in die Länge ausgezogenen Kerzenflamme. Jetzt verbrennt das Gas, ehe es in die grob turbulente Zone gelangt. Wieder schneidet die Basis der Flamme den Strahl schräge und schließt die so entstehende ellipsenähnliche Schnittfläche mit dem Horizont einen Winkel ein, der um so größer ist, je schneller das Gas strömt. Nach unten pflanzt sich aber die Entzündung wieder erst dann fort, wenn man die StrG so weit herabgesetzt hat, daß der Winkel 45° unterschreitet. Ist das aber einmal eingetreten, so sitzt die Flamme auf der Düsenmündung fest und hebt sich auch nicht ab, wenn man die StrG auf höhere Werte zurückbringt. Es hat sich jetzt durch Diffusion und durch den unter der Flamme gegen die Umgebung etwas gesteigerten Druck um die Mündung ein Ring brennenden Gases gebildet, der, vor der Strömung geschützt, als Zündflamme wirkt.

Abb. 7.

Abb. 8.

Etwas anders verläuft der Versuch, wenn man statt Propan das stark diffundierende Leuchtgas wählt. Hier bleibt, wenigstens zeitweise, die Strömung über der Düse auch in großer Höhe laminar. Wenn man dort das Zündflämmchen anbringt, erhält man die in Abb. 8 wiedergegebene Erscheinung. Aber in größerer Tiefe, also der Düse näher, läßt sich diese Flammenform mit Leuchtgas nicht beobachten, da die Entzündung sofort auf die Düsenmündung herabläuft. Hier sitzt die Flamme sehr fest, da wegen des hohen Diffusionsvermögens von Leucht-

gas der um die Düsenmündung entstehende Zündring besonders gut ausgebildet ist.

Versuche über die Entzündung brennbarer Flüssigkeiten wurden bereits vor längerer Zeit beschrieben und über die Ergebnisse, soweit sie ruhende Flüssigkeiten betrafen, hinlänglich berichtet.[3] Hiernach sind drei Arten der Ausbreitung einer Entzündung über die Oberfläche von Flüssigkeiten zu unterscheiden:

1. Art. Die der Oberfläche anliegende Gasschicht, die zwar immer mit dem Dampf der Flüssigkeit gesättigt erscheint, ist bei der herrschenden Temperatur noch gar nicht brennbar. Erst die Zündflamme erzeugt von ihrem Fuß aus durch Wärmeleitung, Strahlung und Eindiffundieren des eigenen Brennstoffes das brennbare Gemisch. Diese Art Zündung, wie sie bei festen Brennstoffen die Regel ist, tritt bei Flüssigkeiten nur dann ein, wenn sie am Docht brennen, also durch Strömen der Erhitzung nicht ausweichen können. So lassen sich z. B. Nitrobenzol, Tetralin, Dekalin, Amylazetat oder Petroleum zwischen 0 und 20° ohne Docht überhaupt nicht entzünden, da die zur genügenden Dampfentwicklung nötige Erhitzung der Flüssigkeitsoberfläche durch Strömungen verhindert wird.

2. Art. Die der Oberfläche unmittelbar anliegende Luft-Dampf-Schicht besteht bereits aus einem brennbaren Gemisch, das heißt das MischV übersteigt in ihr die untere Zündgrenze. Die Flüssigkeit ist dann ohne Docht zündbar, aber ihre EntzG in hohem Maße von der Temperatur der Flüssigkeitsoberfläche abhängig. Sie steigt mit dieser Temperatur zuerst sehr rasch, dann langsamer und bleibt schließlich nahezu konstant, wenn das Gemisch auf der Oberfläche im Dampfgehalt die Zusammensetzung übertrifft, welche der maximalen VbrG entspricht. So verhalten sich z. B. Toluol und Alkohol.

3. Art. Bei sehr flüchtigen Brennstoffen, wie Äther, Benzol, Azeton oder Pentan, enthält das Gemisch an der Flüssigkeitsoberfläche auch schon bei niedrigen Temperaturen Brennstoffdampf im Überschuß. Darüber befinden sich Gasschichten, die durch Diffusion zwischen Dampf und Luft rasch dampfärmer werden. Die Entzündung wird in derjenigen Schicht voreilen, in der das MischV der maximalen VbrG entspricht. Steigert man die Temperatur, so liegt diese Schicht etwas höher; aber die EntzG erhöht sich nur in dem geringen Ausmaß, in welchem die VbrG mit der Anfangstemperatur wächst und vor allem mit dem Abheben der Flamme von der Flüssigkeit die Verzögerung kleiner wird, die das Ausbreiten der Entzündung durch die kühlende oder anderweitig hemmende Wirkung der Flüssigkeitsoberfläche erfährt. Erst

[3] *H. Mache*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIa **137**, 455 (1928).

wenn die Flüssigkeit siedet und der Dampf zu strömen beginnt, wird der Diffusionsvorgang völlig zerstört.

Natürlich besteht im Fall 2 und 3 zwischen der EntzG einer in Luft brennbaren, ruhenden Flüssigkeit und der VbrG in den betreffenden Luft-Dampf-Gemischen nach dem Obigen ein enger Zusammenhang. Doch sind für beide Vorgänge außer den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Brennstoffes und dem MischV auch noch die äußeren Umstände maßgebend; für die Entzündung noch weit mehr als für die Verbrennung, so daß quantitativ eine nur beiläufige Übereinstimmung erwartet werden kann. Grundsätzlich sollte die EntzG die Größe der VbrG des betreffenden Luft-Dampf-Gemisches erreichen und wäre im besonderen für flüchtige Brennstoffe, die sich nach dritter Art entzünden, ein Wert möglich, der der maximalen VbrG entspricht.

Vergleichen wir die l. c. für Azeton, Pentan, Äthyläther und Benzol gegebenen Höchstwerte der EntzG, die natürlich relativ zum Verbrennungsprodukt gemessen werden, mit den Höchstwerten der VbrG, die sich, wie üblich, auf das unverbrannte Gasgemisch beziehen und von *E. Hartmann*[4] stammen, so ergibt sich zunächst die gleiche Reihenfolge:

Tabelle 1.

	Azeton	Pentan	Äther	Benzol
EntzG m/s	1,17	1,31	1,46	1,52
VbrG m/s	0,316	0,350	0,376	0,384
EntzG/VbrG	3,70	3,74	3,88	3,96

Vergleichbar sind diese Werte aber erst, wenn man die VbrG mit dem Verhältnis multipliziert hat, das zwischen der Dichte des unverbrannten Gemisches und der des Verbrennungsproduktes (gemessen bei Flammentemperatur) besteht. Für Benzol findet man z. B. dieses Verhältnis aus der Verbrennungswärme, den Molwärmen von CO_2, H_2O und N_2 und der daraus berechneten Verbrennungstemperatur zu 9,0, was für die auf das Verbrennungsprodukt bezogene VbrG den Höchstwert 3,47 m/s ergäbe. Es könnte somit die EntzG mehr als doppelt so groß sein, als sie beobachtet wird. Daß sie es nicht ist, hat seinen Hauptgrund in der Hemmung, welche die vom Rand der Flamme in dünner Schicht fortschreitende Entzündung durch die Umgebung erfährt. So kann man auch in einem kalten Glasrohr von 5 mm Durchmesser für Leuchtgas-Luft-Gemische Werte der VbrG beobachten, die weit unter der Hälfte des Wertes liegen, der an dem über dem Rohr brennenden Bunsenkegel gemessen wird.

Anders als auf einer ruhenden Flüssigkeit schreitet die Entzündung

[4] Dissertation Karlsruhe 1931, auch *W. Jost*, l. c. S. 71.

auf der Oberfläche eines Flüssigkeitsstrahles weiter. Für diese Beobachtungen wurde ein mit $^1/_2$ l der brennbaren Flüssigkeit gefülltes Gefäß durch einen Schlauch entleert, der in ein horizontal gelegtes Messingrohr ausging, das in einer glatten Düse von 1 mm Durchmesser endigte. Der parabolisch ausfließende freie Strahl, der über eine Strecke von 26 cm um 7 cm sank und aus der Düse mit rund 3 m/s Geschwindigkeit austrat, wurde in einem Blechtopf aufgefangen, der, falls Zündung eintrat, zwecks Löschen der Flamme mit einem Deckel geschlossen wurde.

Zur Zündung dienten ein Leuchtgasflämmchen von 2 bis 5 mm Länge, ein Schnittbrenner von 5 cm Flammenbreite, der entweder quer zum Strahl oder so gestellt wurde, daß der Strahl die Flamme entlang floß, sowie ein mit einer Reihe vieler kleiner Löcher versehenes Rohr von 8 cm Länge (Heizflöte). Gezündet wurde der freie Strahl 4 cm nach dem Austritt aus der Düse, also an einer Stelle, wo seine Oberfläche, die sich weiterhin durch Turbulenz aufrauht, noch völlig glatt war. Die Versuche wurden bei etwa 7° C mit Petroleum, Toluol und Benzol ausgeführt.

Bei *Petroleum* war mit der kleinen Flamme keinerlei Zündung wahrzunehmen. Mit quergestelltem Schnittbrenner zeigt sich auf dem Strahl hinter der Zündstelle eine kleine, leuchtende Flamme, die größer wird und mehrere Millimeter weit über den Strahl reicht, wenn man die Flüssigkeit in der Längsrichtung durch die Flamme des Schnittbrenners oder der Heizflöte führt. Ein selbständiges Brennen des Petroleums war bei dieser Temperatur und den angewandten Zündmitteln nicht zu erreichen.

Toluol gibt hinter der kleinen, einseitig an den Strahl angelegten Zündflamme einen kurzen, blau brennenden Mantel um den Strahl herum, dessen Basis ebenso schräg steht, wie das oben (Abb. 7 und 8) an Gasstrahlen beobachtet wurde. Zündet man ringsherum, z. B. mit dem quergestellten Schnittbrenner, so verschwindet natürlich diese Schrägheit. Stellt man den Schnittbrenner in die Längsrichtung, so wird der Mantel 1 bis 2 cm lang und an seinem Ende leuchtend; aber erst die Heizflöte bringt den Strahl von der Zündstelle abwärts zum selbständigen Brennen und damit auch die Flüssigkeit im Topf zur Entzündung.

Bei *Benzol* tritt die zuletzt beschriebene Erscheinung stets, auch bei Anwendung der kleinsten Zündflamme ein. Aber auch hier bleibt der Strahl zwischen Düse und Zündstelle ungezündet. Die EntzG vermag gegen die Strömung, an der sich das den Strahl umgebende Dampf-Luft-Gemisch beteiligt, unter den gegebenen Verhältnissen nicht aufzukommen.

Auf Grund der im vorgehenden über die Entzündung am Gasstrahl und an ruhenden Flüssigkeiten gemachten Erfahrungen sind diese Vorgänge leicht zu deuten.

Bei der Entzündung fester Brennstoffe hat man vor allem zwischen der Entzündung von unten und der von oben zu unterscheiden. Im ersten Fall können die aufsteigenden Flammengase höher gelegene, noch ungezündete Teile der Oberfläche des brennbaren Körpers berühren und in Brand setzen. Es wird dann bei gegebener Zündstelle die Ausbreitung der Entzündung schwer vorauszusehen sein. Solange aber die aufsteigenden Flammengase höher gelegene Teile des Brennstoffes nicht berühren, liegen einfachere Verhältnisse vor; auf sie allein beziehen sich die folgenden Ausführungen.

Weiters ist zwischen Brennstoffen mit eigenem Sauerstoffgehalt und solchen zu unterscheiden, die ihren Sauerstoffbedarf hauptsächlich aus der Luft decken müssen. Stoffe mit großem, eigenen Sauerstoffgehalt (kolloide Schießpulver, Zelluloid u. dgl.) können auch in einer sauerstofffreien Atmosphäre brennen und sich daher in einer solchen auch entzünden. Für diesen Fall ist die Geschwindigkeit c, mit der die Verbrennung in das Innere des Brennstoffes fortschreitet (VbrG), von der Geschwindigkeit C, mit welcher sie sich über die Oberfläche des Brennstoffes ausbreitet (EntzG), kaum verschieden. Erfolgt aber die Verbrennung in Luft, so zeigt sich die EntzG größer als die VbrG, so daß, falls sich keine schwere Asche bildet, auf einem kreisrunden Stab eines solchen Stoffes durch die Übereinanderlagerung der beiden Geschwindigkeiten ein vollkommener Kegel entsteht, dessen halber Öffnungswinkel $\varkappa$ der Beziehung $\sin \varkappa = \frac{c}{C}$ entspricht.[5] Das gasförmige Produkt der Reaktion dieser Stoffe enthält nämlich noch H_2 und CO, also brennbare Gase. Indem sich diese am Rand der jeweiligen Brennfläche mit Luft mischen und verbrennen, entsteht eine über ihn hinausgreifende dünne Schicht, unter der die angrenzende Oberfläche des Brennstoffes bis zur Entzündung erhitzt wird.

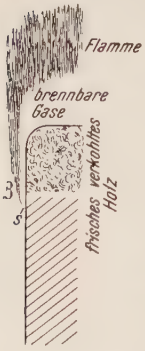


Abb. 9. Fortleitung der Entzündung über die Oberfläche brennenden Holzes.

Stoffe ohne hinreichenden eigenen Sauerstoff, wie Holz, Papier u. dgl., können in sauerstofffreier Atmosphäre weder mit Flamme brennen noch sich entzünden. Aber in Luft ist dennoch der Entzündungsvorgang dem eben geschilderten ganz ähnlich, wie das in Abb. 9 dargestellt wird.

Auf dem bereits verkohlten Holz brennt die Flamme der sich aus ihm entwickelnden, brennbaren Gase mit dem Sauerstoff der darüber befindlichen Luft. Am Rand jedoch, wo das oberflächlich verkohlte (versengte) Holz an das frische Holz grenzt, bildet sich überall, vom Holz etwas abstehend, aus den brennbaren Gasen und der von der Seite

[5] *H. Mache*, Die Physik der Verbrennungserscheinungen, S. 72ff. Leipzig: Veit. 1918.

und von unten eindringenden Luft eine blau brennende Diffusionsschichte aus, die, indem sie wie eine *Zunge* weitergreift, das unter ihr befindliche Holz durch Wärmeübergang versengt und zur Gasentwicklung veranlaßt. Im selben Maß, mit dem diese Zunge sich weiterschiebt, schreitet die Entzündung fort.

Hieraus sieht man schon, daß die Form und Art der Flamme, wie auch der Umstand, ob der Brennstoff völlig vergast oder mit Aschenbildung verbrennt, für die Entzündung fast ohne Belang ist, da diese wesentlich nur durch die Vorgänge am Rand bestimmt wird. Sie ist also auch keineswegs durch die chemische Natur des Brennstoffes allein gegeben. Handelt es sich doch um den Wärmedurchgang von der Oberseite der Zunge zum Holz durch eine dünne, am Holz selbst noch nicht brennende Gaslamelle. So wird die Beschaffenheit der Oberfläche, deren Absorptionsfähigkeit für Wärmestrahlen, die Wärmeleitfähigkeit und die Schichtdicke des Brennstoffes, seine Temperatur, seine Struktur und sein Wassergehalt von großem Einfluß sein können; desgleichen der Luftdruck und besonders auch alle Luftströmungen. Wirkt Luft, die man in eine solche Flamme bläst, auf die Verbrennung auch fördernd ein, so wird doch die Entzündung auf der angeblasenen Seite hierdurch nur gehemmt. In diesem Sinne können bei träger Verbrennung sogar die Luftströmungen, welche die Flamme selbst erzeugt, die Entzündung verzögern. Wir werden darauf zurückkommen. Hier sei nur noch eine Erklärung für das Entstehen dieser die Entzündung fortleitenden Zunge gegeben:

Jede Flamme setzt, wie bekannt,[6] der Gasströmung, durch welche sie gespeist wird, einen gewissen, wenn auch kleinen Widerstand entgegen. Die Beschleunigung, welche das Gasgemisch beim Verbrennen durch Ausdehnung erfährt, löst als mechanische Gegenwirkung einen Rückdruck, also eine Stauung aus, vermöge welcher der Druck in dem von der Brennfläche umgebenen Raum den der Atmosphäre etwas übertrifft. So ist der Druck im Inneren des Brennkegels einer Bunsenflamme gegen außen stets um einige Mikrobar gesteigert, wie man mit jedem hinreichend empfindlichen Manometer feststellen kann. Es ist dieser Überdruck, welcher unverbranntes Gemisch durch den schmalen Spalt ausströmen läßt, der infolge der Wirkung des Brennerrohres rings zwischen Kegel- und Brennerrand offen bleibt und hinter dem Brennerrohr, also an einer vor der direkten Strömung geschützten Stelle, die Bildung eines Ringes von brennendem Gas ermöglicht, der den Kegel ständig von unten her neu zündet. Da er durch Diffusion mit Außenluft gemischt ist, brennt dieser äußerste, über den Strahl hinausgreifende Kegelrand immer blau. *Lewis* und *v. Elbe*[7] haben die Strömungen im

[6] l. c., S. 45.
[7] *B. Lewis* und *G. v. Elbe*, J. Chem. Physics **11**, 89 (1943).

Inneren des Bunsenkegels durch Anwendung von im Gemisch schwebenden und von außen intermittierend beleuchteten Magnesia-Staubteilchen photographiert und meßbar gemacht. Tatsächlich zeigen sich die äußersten Stromlinien über den Brennerrand um 90° nach außen abgebogen, so daß sie parallel zur Kegelbasis verlaufen.

Aber auch in den Flammen nicht künstlich vorgemischter Gase, also bei der Verbrennung sauerstofffreier Gemenge oder reiner Brenngase in Luft, wie sie bei der leuchtenden Gasflamme oder bei den hier untersuchten festen Brennstoffen vorliegt, lassen sich für den Vorgang der Entzündung ähnliche Verhältnisse experimentell nachweisen.

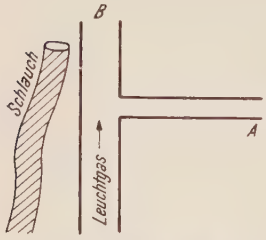


Abb. 10. Nachweis des Überdruckes im Innern einer Diffusionsflamme.

In Abb. 10 strömt reines Leuchtgas durch ein Messingrohr von 1 cm Durchmesser, an das 2 cm unter seinem oberen Rand ein Röhrchen von 4 cm Länge und 4 mm Weite stumpf gelötet ist. Zündet man zunächst bei *A*, so wird das dort entstandene kleine Flämmchen sofort größer, wenn man auch bei *B* zündet. Wird die Gaszufuhr so weit gedrosselt, daß am Röhrchen keine Zündung möglich ist, so wird sie wieder möglich, wenn man vorher auf dem weiten Rohr gezündet hat. Ließ man Kohlendioxyd oder Wasserdampf aus einem Schlauch längs des Rohres langsam emporsteigen, wodurch die Flamme sich dort einseitig abhob und die Diffusionsschicht, in der die Reaktion vor sich geht, seitlich weit geöffnet wurde, so hatte das ein Kleinerwerden des Flämmchens bei *A* zur Folge. Es haben also auch Diffusionsflammen die Eigenschaft, den strömenden Brenngasen einen Widerstand zu bieten; es besteht auch unter ihnen ein wenn auch geringer Überdruck, eine Stauung.

So erfolgt die Bildung des oben als Zunge bezeichneten Flammenrandes ähnlich wie die des Zündringes am Rand des Bunsenkegels. Durch die kühlende und die Reaktion hemmende Wirkung des noch nicht erhitzten Brennstoffes bleibt ein schmaler, Bruchteile eines Millimeters betragender Spalt *s* (Abb. 9) offen, durch den das bei der Verkohlung gebildete Holzgas infolge dieser Stauung hervorquillt. Durch Diffusion mit dem Sauerstoff der von vorn und oben eindringenden Luft gemischt, brennt die Zunge an ihrer Oberseite mit einem im Dunkeln gut sichtbaren, bläulich leuchtenden Saum, der hier die Zündflamme darstellt. Es ist bekannt, daß solche durch die Diffusion eines brennbaren Gases gegen Luft entstehenden Gemische Brennzonen bilden, die den Brennflächen ganz ähnlich sind, wie sie an mit Luft vorgemischten, explosiven Gemengen beobachtet werden.

Auf Grund dieser Auffassung leuchtet ein, daß jede Vermehrung

des der Zunge erreichbaren Sauerstoffes eine Vergrößerung der EntzG bewirken wird. Das erklärt im besonderen auch, daß die Entzündung auf der Kante eines räumlichen oder über den Rand eines blattförmigen Brennstoffes mit beträchtlich größerer Geschwindigkeit fortschreitet, als über eine Fläche.

Wird ein Blatt Zelluloid senkrecht gestellt und am oberen, waagrecht gehaltenen Rande bei z gezündet (Abb. 11), so bildet sich

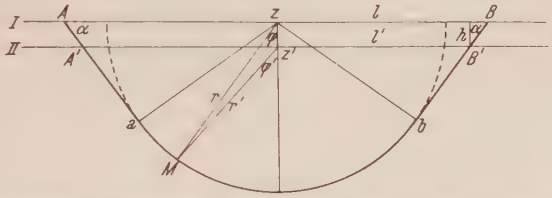


Abb. 11. Verbrennung eines Blattes von Zelluloid, bzw. Papier, das in senkrechter Stellung in einem Punkt des waagrecht gehaltenen Randes (z bzw. z') gezündet wurde.

eine Brennlinie, die aus einem Kreisbogen $a\,b$ und zwei ihm angesetzten Geraden $a\,A$ und $b\,B$ besteht, deren Entwicklung an anderer Stelle[8] aus der Übereinanderlagerung der Rand- und der Flächengeschwindigkeit der Entzündung, C^* bzw. C auf Grund einer Art *Huygens*scher Konstruktion bereits ausführlich beschrieben wurde. Daß hierbei $C^* > C$ ist, erklärt sich daraus, daß für die am Rand von z gegen A oder B fortschreitende Entzündung die erreichbare Sauerstoffmenge größer ist, als für die nach abwärts über die Fläche fortschreitende. In der Fläche ist jedes Element der Brennlinie, z. B. das bei M befindliche, auf den Sauerstoff beschränkt, den es senkrecht zu seiner Richtung vorfindet; seitwärts wird der Sauerstoff von den benachbarten Elementen in Anspruch genommen. Hingegen findet sich am Rand auch noch ringsherum Sauerstoff. So ist immer $C^* > C$, und wird der Randwinkel λ durch die Beziehung $\sin\alpha = \frac{r}{l} = \frac{C}{C^*}$ festgelegt.

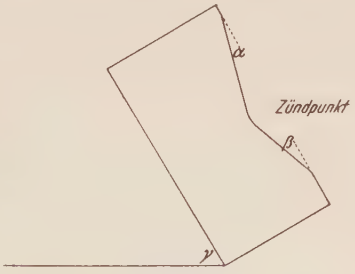


Abb. 12. Verbrennung eines Zelluloidblattes, das in senkrechter Stellung in einem Punkt des schief gehaltenen Randes gezündet wurde.

Hält man das Zelluloidblatt wieder senkrecht, aber so, daß der Rand mit dem Horizont einen Winkel γ einschließt (Abb. 12), so zeigt sich die Randgeschwindigkeit C^* gegen B kleiner als gegen A und wächst dieser Unterschied mit dem Winkel γ. Die die Entzündung fortführende

[8] l. c., S. 79.

Zunge ist bei A länger und heißer als bei B, da bei A der thermische Auftrieb das Vorquellen des Brenngases längs des Randes unterstützt. Dagegen bleibt C^* in der Richtung gegen B gleich groß wie auf horizontalem Rand. Es ist also der untere Randwinkel β konstant, der obere Randwinkel α hingegen von γ so abhängig, wie das durch die Kurve in Abb. 13 dargestellt wird.

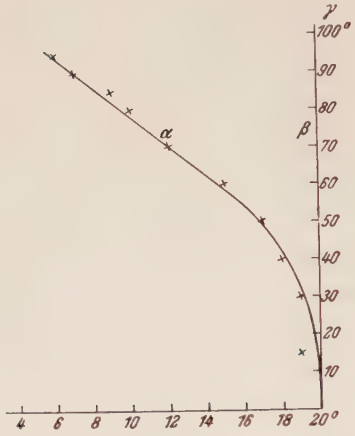


Abb. 13. Abhängigkeit des oberen Randwinkels α vom Winkel γ.

In einem zweiten Versuch wurde der obere Rand horizontal gelassen, dagegen das Blatt so geneigt, daß seine Fläche mit dem Lot einen Winkel einschloß, der 90° betrug, wenn das Blatt horizontal lag. Natürlich sind

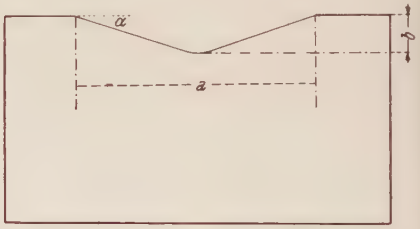


Abb. 14. Verbrennung eines Zelluloidblattes, das in schräger Stellung in einem Punkt des waagrecht gehaltenen Randes gezündet wurde.

jetzt beide Randwinkel gleich groß. Ihr Wert zeigt sich aber auch von der Neigung des Blattes unabhängig, was überraschen könnte. Hält man immer die gleiche Brenndauer von einigen Sekunden ein, so ergibt die Ausmessung der Blätter die folgende, aus Abb. 14 verständliche kleine Tabelle.

Tabelle 2.

Neigungswinkel Grad	α Grad	a mm	b mm	Neigungswinkel Grad	α Grad	a mm	b mm
0	19	70	10	60	19	78	11
30	19	75	11	75	19	92	13
45	18	78	11	90	18	100	14

Wohl wachsen also Flächen- und Randgeschwindigkeit der Entzündung mit zunehmender Neigung, aber so, daß ihr Quotient, der den Randwinkel bestimmt, konstant bleibt. Daß sie wachsen, ist daraus zu verstehen, daß das Zelluloidblatt auf beiden Seiten brennt; wird es geneigt, so erscheint die Zündung auf der Unterseite begünstigt. — Die Stärke der verwendeten Blätter betrug 0,3 mm.

Nimmt man statt Zelluloid ein Blatt ungeleimtes Papier und zündet es am oberen, horizontalen Rand — als den wir aber jetzt in Abb. 11 die Gerade *II* betrachten wollen — an der Stelle z', so schreitet die Entzündung über Rand und Fläche mit Geschwindigkeiten fort, die wir mit $C^{*\prime}$ bzw. C' bezeichnen und die beide als gestört anzusehen sind. Papier brennt nämlich um so viel langsamer als Zelluloid, daß hier die durch die Flamme entwickelten, senkrecht aufsteigenden Luftströmungen die Entzündung in der Richtung nach unten verzögern. Es zeigt sich, daß wohl auch hier ein Kreisbogen mit tangential ansetzenden Geraden entsteht, daß aber der Mittelpunkt des Kreises nicht im Zündpunkt z' liegt, sondern um eine Strecke h nach oben verschoben scheint, die mit der Zeit, also mit der Größe der Flamme wächst. Anders gesagt: das Bild der Brennlinie, das sich ohne diese durch die aufsteigende Luft verursachte Störung entwickelt hätte, ist von oben um einen Streifen beschnitten, dessen Breite h mit der Zeit t, die seit der Zündung verflossen ist, proportional wächst. Hiernach bleibt h/t konstant. Dagegen zeigt sich die Flächengeschwindigkeit C' vom Winkel φ' abhängig. Es ist allgemein $C' = \frac{1}{t}\sqrt{r^2 + h^2 - 2\,r\,h\cos\varphi}$, also senkrecht nach abwärts $C_s' = \frac{r-h}{t}$ und in waagrechter Richtung $C_w' = \frac{\sqrt{r^2-h^2}}{t}$. Aber auch die Randgeschwindigkeit C^* erscheint durch den aufsteigenden Luftstrom von $C^* = \frac{l}{t}$ auf $C^{*\prime} = \frac{l'}{t} = \frac{l - h\,\mathrm{ctg}\,\alpha}{t}$ verringert.

Tabelle 3. Sorte 1.

t	l'	$\alpha°$	r	h	l	$\frac{h}{t}$	$\frac{r}{t} = C$	C'	C_w'	C^*	$C^{*\prime}$
4,4	16,8	44	15,8	5,5	22,5	1,2	3,6	2,3	3,4	5,1	3,8
5,4	22,8	46	20,4	6,2	28,8	1,1	3,8	2,6	3,6	5,3	4,2
8,5	28,8	47	27,1	9,0	37,2	1,1	3,2	2,1	3,0	4,4	3,4
10,6	35,7	50	35,2	12,0	45,8	1,1	3,3	2,2	3,1	4,3	3,4
15,0	52,2	50	52,8	16,9	66,4	1,1	3,5	2,4	3,3	4,4	3,5
						Mittel...	3,5	2,3	3,3	4,7	3,7

Tabelle 4. Sorte 2.

t	l'	$\alpha°$	r	h	l	$\frac{h}{t}$	$\frac{r}{t} = C$	C_s'	C_w'	C^*	$C^{*\prime}$
4,2	28,0	48	25,8	7,1	34,4	1,7	6,1	4,5	5,9	8,2	6,7
5,4	30,0	52	29,1	8,8	36,9	1,6	5,4	3,8	5,1	6,8	5,6
6,6	34,0	54	33,3	9,3	40,8	1,4	5,0	3,6	4,8	6,2	5,2
8,7	47,5	54	46,3	13,5	57,3	1,6	5,3	3,8	5,1	6,6	5,5
9,9	61,5	49	58,4	14,5	74,1	1,5	5,9	4,4	5,7	7,5	6,2
11,4	69,5	52	66,2	18,3	83,8	1,6	5,8	4,2	5,6	7,4	6,1
						Mittel...	5,6	4,1	5,4	7,1	5,9

Die Zahlen in Tabelle 3 und 4 gelten für zwei Papiersorten (1 und 2) von 0,060 bzw. 0,038 mm Stärke, welche die Eigenschaft hatten, daß sich ihre Asche nicht einrollte. Dieses Einrollen stört nämlich sonst die regelmäßige Entwicklung der Brennlinie. Es bedeutet t die seit der Zündung verstrichene Zeit in Sekunden; die Längen sind in Millimeter gegeben.

Die Konstanz von h/t bestätigt hinreichend die obige Darstellung, wenn man die Inhomogenitäten des Papiers in Erwägung zieht. Die Luftströmung vermindert also bei dem Papier der Sorte 1 die EntzG auf der Fläche in vertikaler Richtung von 3,5 auf 2,3 mm/s und auf dem horizontalen Rand von 4,7 auf 3,7 mm/s; bei der Papiersorte 2

Abb. 15.

von 5,6 auf 4,1 bzw. von 7,1 auf 5,9 mm/s, beim starken Papier mehr als bei dem dünnen. Abb. 15 zeigt die Brennlinie des dritten Versuches (Sorte 1) nach Abstreifen der Asche in natürlicher Größe. Wie man sieht, setzt sie am oberen Rande leicht abgerundet an, was davon herrührt, daß auch bei der Ausbreitung der Flamme über den Rand eine Zunge vorausläuft und das Papier versengt, ehe es verkohlt wird. Daß das gleiche auf der Fläche geschieht, zeigt sich längs der ganzen Brennlinie.

Die Breite dieses versengten Randstreifens (δ) wächst mit der Dicke des Papiers. Am Rande ist die Verbrennung beendet, auf der Innenseite des Streifens hatte sie eben begonnen. Ist c die VbrG des Papiers und d seine Dicke, so ist $\tau = \frac{d}{2c}$ die Zeit, während welcher das Papier an jeder Stelle brennt und $\delta = \frac{d}{2c} C'$. Wie man am Original besser erkennt, ist δ in der Mitte kleiner als an beiden Seiten.

Herr Dipl.-Ing. *E. Wallauschek* hat mich bei der Ausführung dieser Versuche in sehr dankenswerter Weise unterstützt.

Zur Kinetik der salpetrigen Säure als Oxydans.

(Ein Beitrag zur Theorie des Bleikammerverfahrens.)

Von

E. Abel, k. M. d. Österr. Akad. d. Wiss., London.

(Eingelangt am 22. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dez. 1948.)

Das Bestreben, eine experimentell gefundene Reaktionsweise jenem Reaktionenverlauf zuzuordnen, der als Reaktionsmechanismus zu gelten hat, wird vielfach gewisser Willkür nicht entraten können. Diese Willkür nach Tunlichkeit einzuschränken und so aus der Vielfalt der möglichen Mechanismen, wie solche oft vorliegt, den zur Zeit wahrscheinlichsten zu wählen, ist dann Sache des chemischen Gefühls. Daß ich die Einschränkung „zur Zeit" beifüge, mag darauf hinweisen, wie sehr eine solche Wahl von der Tiefe des Einblicks abhängen kann, den wir mit fortschreitender Erkenntnis gewinnen.

Ich schicke diese Bemerkung voraus, weil ich im folgenden für eine Reihe nicht unwichtiger Reaktionen einen Mechanismus angeben möchte, der mir erst auf Grund neuerer Befunde und Überlegungen nahezuliegen scheint. Wohl weiß ich kein weites kinetisches[1] Versuchsmaterial vorzulegen, das diesen Mechanismus in bestechender Weise belegen würde, anderseits aber scheue ich mich nicht, ihn einer Reihe eigener, etwa ein Jahrzehnt zurückliegender experimenteller Ergebnisse zuzuordnen und so den seinerzeitigen Befunden eine Erklärung zu geben, die von den damaligen Deutungsversuchen abweicht.

Es ist die Kinetik der salpetrigen Säure, die mich zu vorliegender Notiz veranlaßt, aber nicht die Kinetik ihrer Zersetzung, die mich — im Verein mit ausgezeichneten Mitarbeitern — in früheren Jahren vielfach beschäftigt hat, sondern die ihrer *Oxydations*weise.

In Analogie zur Reaktionsweise, die ich kürzlich den Halogen-Sauerstoffsäuren (Halogen-Sauerstoffpersäuren) in ihrer Reaktion mit Jodion[2] und Wasserstoffsuperoxyd[3] zuzusprechen versuchte, und die

[1] Das Versuchsmaterial, das im folgenden in erster Reihe diskutiert wird, ist insofern nicht kinetischer Natur, als hier der zeitliche Reaktionsverlauf nicht erfaßbar ist.

[2] Mh. Chem. **79**, 178 (1948).

[3] Mh. Chem. **79**, 457 (1948).

einer bisher kaum durchsichtigen Kinetik eine, wie ich glaube, befriedigende Deutung zu geben vermag, scheint es mir, daß auch salpetrige Säure im Wege des Gleichgewichtes

$$HNO_2 \rightleftarrows NO \cdot OH \rightleftarrows NO^+ + OH^-$$ [4]

zu reagieren vermag.

Den Anstoß zu dieser Vermutung gaben mir Überlegungen über Angriff (Korrosion) von Metallen durch Salpetersäure. Dieser führt bekanntlich über salpetrige Säure,[5] so daß die Frage nach dem Mechanismus der Metallauflösung zur Frage nach dem Mechanismus der Metallionbildung aus Metall (M) + HNO_2 wird. Der Annahme primärer Oxyd- (Oxydul-) Bildung im Wege etwa von $M + N_2O_3 \rightarrow MO + 2\,NO$[6] ist im Sinne der electron transfer-Theorie, die wohl ganz allgemein „ionale" Oxydations- und Reduktionsvorgänge beherrscht, die Vorstellung stufenweiser Elektron-Ab- und -Aufladung jedenfalls vorzuziehen. Dies nun aber legt ein Schema nahe, wonach beim Angriff von Metallen durch salpetrige Säure Metallion- und Stickoxydbildung im Wege der einfachen Elektronübergänge

$$M + NO^+ \rightarrow M^+ + NO; \quad M^+ + NO^+ \rightarrow M^{++} + NO; \ldots$$

erfolgt.

Die Annahme von Existenz und Wirkungsweise des NO^+-Kations erfährt eine, wie ich glaube, recht wesentliche Stütze durch die sehr bemerkenswerten Arbeiten von *C. K. Ingold* und Mitarbeitern,[7] die den unzweideutigen Beweis für die Existenz von NO_2^+, dem „Nitroniumion", erbrachten, das als Bruchstück der Salpetersäure wohl in Parallele zu setzen ist zu NO^+, dem Bruchstück der salpetrigen Säure.[8]

---

[4] In Hinblick auf die Schwäche der salpetrigen Säure empfiehlt sich diese Formulierung an Stelle von $2\,H^+ + NO_2^- \rightarrow H_2O + NO^+$.

[5] S. z. B. *E. Abel, H. Schmid* und *J. Weiß*, Z. physik. Chem., Abt. A **147**, 69 (1930). — *E. Abel*, Angew. Chem. **43**, 732 (1930); **44**, 667 (1931); Mh. Chem. **68**, 387 (1936).

[6] Meine seinerzeitige gelegentliche Formulierung, Trans. Faraday Soc. **40**, 544 (1944), möchte ich durch die hier zum Ausdruck gebrachte ersetzt wissen. — Den Ausführungen von *U. R. Evans* über Angriff durch Salpetersäure in seinem ausgezeichneten Buche „Introduction to metallic corrosion" (London, Edw. Arnold & Co., 1948; S. 60f.) vermag ich mich nicht vollends anzuschließen.

[7] *R. J. Gillespie, J. Graham, E. D. Hughes, C. K. Ingold* und *E. R. A. Peeling*, Nature (London) **158**, 480 (1946). — *D. G. Goddard, E. D. Hughes* und *C. K. Ingold*, Nature (London) **158**, 480 (1946). — *C. K. Ingold, D. J. Millen* und *H. G. Poole*, Nature (London) **158**, 480 (1946). — S. auch *G. A. Benford* und *C. K. Ingold*, J. chem. Soc. London **1938**, 929. — *C. K. Ingold* und *E. Hilda Ingold*, Nature (London) **159**, 743 (1947). S. auch *F. H. Wertheimer* und *M. S. Kharasch*, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1871 (1946).

[8] In Analogie wäre dem NO^+-Ion der Name „Nitriniumion" beizulegen.

Soweit nun salpetrige Säure über NO^+-Ion oxydiert, muß die Oxydationsgeschwindigkeit auf diesem Wege H^+-abhängig, und zwar proportional der H^+-Konzentration sein, da

$$[NO^+] = \text{prop.}^* \frac{[HNO_2]}{[OH^-]} = \text{prop.}\,[HNO_2][H^+].$$

Tatsächlich fanden wir[9] auf einer der Reaktionslinien, die mittels HNO_2 von Fe^{++} zu Fe^{+++} führen,

$$\frac{d(Fe^{+++})}{dt} = \text{prop.}\,[Fe^{++}][HNO_2][H^+]$$

und schrieben diesen Sachverhalt damals, wenn auch etwas zögernd,[10] der *tri*molaren Reaktion

$$Fe^{++} + HNO_2 + H^+ \rightarrow Fe^{+++} + NO + H_2O$$

zu („H^+-Ionen-Katalyse" des Fe^{++}—HNO_2-Weges[11]), an deren Stelle nun aber — geschwindigkeitbestimmend — der *bi*molare Umsatz

$$Fe^{++} + NO^+ \rightarrow Fe^{+++} + NO$$

zu treten hat. Der Fe^{++}—HNO_2-Weg aber, der dem Fe^{++}—NO^+-Weg parallelgeschaltet ist, ist nunmehr wohl richtiger zu schreiben:

$$Fe^{++} + NO \cdot OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + NO.$$

Es ist offenbar der undissoziierte Anteil der Base „Nitriniumhydroxyd", die hier, proportional $[HNO_2]$, reagiert.

Im übrigen zeigt auch die Literatur, insbesondere jene über analytische Bestimmungsmethoden, daß zur schnellen Oxydation durch salpetrige Säure Ansäuerung erforderlich bzw. empfehlenswert ist.[12]

Trifft nun aber das genannte Schema zu, so steht zu erwarten, daß sich ihm auch jene Umsetzung einordnet, die unter allen HNO_2-Reaktionen die weitaus wichtigste ist, die *Bleikammerreaktion*. Ich hatte dieser Reaktion, insbesondere unter Mitarbeit meines hochgeschätzten Kollegen Dr. *Josef Proisl*, viel Arbeit und Mühe zugewandt,[13] ohne daß es gelang, die weitgehenden experimentellen Ergebnisse voll zu klären.

[9] *E. Abel, H. Schmid* und *F. Pollak*, Mh. Chem. **69**, 125 (1936). — S. auch *E. Schröer*, Z. physik. Chem., Abt. A **176**, 20 (1936).

[10] Wir ventilierten allerdings schon damals (l. c. S. 140; s. auch l. c. S. 142, Anm. 51) den hier verzeichneten Weg; unser Zusatz „. . . wobei freilich der Zwischenstoff NO^+ vorerst kaum weiter belegt werden kann", hat seither wohl wesentlich an Gewicht verloren.

[11] S. weiter unten.

[12] S. z. B. *A. Kurtenacker* und *H. Spielhaczek*, Z. anorg. allg. Chem. **217**, 321 (1934).

[13] *E. Abel* und *J. Proisl*, „Untersuchungen über den Mechanismus der Bleikammerreaktion" I (mitbearb. von *J. Schafranik* und *R. Smrz*), Mh. Chem. **66**, 6 (1935); II, Mh. Chem. **70**, 201 (1937). — S. auch *E. Abel*, Z.Elektrochem. angew. physik. Chem. **39**, 34 (1933); Österr. Chemiker-Ztg. **39**, 1 (1936).

Es fragt sich, ob und wie weit dies nach der nun hier vertretenen Anschauung möglich ist.

Wir legten der Untersuchung der Bleikammerreaktion zunächst die — außerordentlich schnell verlaufende — Umsetzung zwischen schwefliger und salpetriger Säure in wäßriger, H_2SO_4 enthaltender Phase zugrunde, die in wechselnden Ausmaßen zu Stickoxyd und Stickoxydul führt, gemäß den Bruttoreaktionen — in schematischer Schreibweise —:

$$SO_3^{--} + 2\,HNO_2 + 2\,H^+ \rightarrow SO_3 + 2\,NO + 2\,H_2O,$$
$$2\,SO_3^{--} + 2\,HNO_2 + 4\,H^+ \rightarrow 2\,SO_3 + N_2O + 3\,H_2O$$

und suchten aus der Abhängigkeit der Ausbeuten an diesen Gasen von den Konzentrationen der beiden Reaktionskomponenten auf den Mechanismus zu schließen. Die wesentlichsten Ergebnisse können wohl dahin zusammengefaßt werden, daß der Ausbeute an N_2O — in Prozenten des Ausmaßes der umgesetzten schwefligen Säure[14] — förderlich, mithin jener an NO ungünstig sind: niedriger Schwefelsäure- und hoher Schwefligsäuregehalt, niedriges Verhältnis $\frac{(HNO_2)_0}{(SO_3^{--})_0}$ [15] $(= q)$ der Ausgangskonzentrationen, bei Konstanz dieses Verhältnisses hohes Konzentrationenniveau.[16]

Wir akzeptieren im folgenden die Auffassung, daß die Primärreaktionen lediglich in electron transfer-Reaktionen bestehen. Weiters schreiben wir der salpetrigen Säure als Oxydans generell vier Reaktionswege [[1) bis (4)][17a] zu:

$$(1') \qquad NO \cdot OH + e \rightarrow NO + OH^-, \qquad (1)$$
$$(2') \qquad NO^+ + e \rightarrow NO, \qquad (2)$$
$$(3') \qquad NO_2 + e \rightarrow NO_2^-, \qquad (3)$$
$$(4') \qquad NO + e \rightarrow NO^-, \qquad (4)$$

von denen die erstgenannten drei dieselben sind, die wir seinerzeit[17b] bei der Fe^{++}-Oxydation aufgefunden haben und oben erneut diskutierten; $NO \cdot OH$ und NO^+ entstammen den bereits genannten Gleichgewichten, NO_2 dem vorgeschalteten Gleichgewichte[18]

$$2\,HNO_2 \rightleftarrows NO_2 + NO + H_2O; [NO_2] = \text{prop.} \frac{[HNO_2]^2}{[NO]},$$ [19]

[14] Unsere Versuche waren in überwiegender Weise so durchgeführt, daß schweflige Säure gegenüber salpetriger Säure im Unterschuß war.

[15] Der Index $_0$ weise auf Ausgangskonzentrationen hin.

[16] Über Einzelheiten in dieser Richtung s. S. 385.

[17a] Bezüglich der „gestrichelten" Bezeichnung [(1') bis (4')] s. S. 384.

[17b] S. Anm. 9.

[18] S. insbesondere auch *E. Schröer*, l. c.

[19] Bei der außerordentlich großen Schnelligkeit der Gesamtreaktion dürfte die Annahme gerechtfertigt sein, daß während des Reaktionsablaufes die entwickelten Gase praktisch in der flüssigen Phase gelöst bleiben.

NO (als Oxydans) dem von den Reaktionen (1) bis (3) gelieferten Reaktionsprodukt.

Die vorliegende $SO_3^{--} \rightarrow SO_3^-$-Oxydation wird nun aber im Prinzip sehr viel komplizierter sein als die analoge $Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++}$-Oxydation,[20] weil letztere des transfers bloß *eines* Elektrons bedarf, um zum Reaktionsprodukt zu gelangen, während erstere deren *zwei* erfordert und daher offenbar über ein Zwischenprodukt führen muß, über das SO_3^--Ion (Reaktionengruppe I). Dieses wiederholt (Reaktionengruppe II) — wieder in genereller Fassung der obwaltenden Verhältnisse — bei seiner Oxydation zu SO_3 das gleiche Reaktionenspiel — Reaktionswege nun gestrichelt: [(1′) bis (4′)] — wie SO_3^{--} bei dessen Oxydation zu SO_3^-, so daß es, von SO_3^- ausgehend, nochmals zu denselben vier Reaktionswegen kommt, SO_3^- in SO_3 überführend. Von diesen $2 \times 4 (= 8)$ Reaktionswegen — wechselnden Ausmaßes — führen je die drei erstgenannten zu NO als Reaktionsprodukt, je der letztgenannte [(4) und (4′)] zu N_2O, im Wege der „unendlich schnellen" Folge-Reaktionen:

$$NO^- + H^+ = HNO, \qquad \cdot 2\,HNO^{21} \rightarrow N_2O + H_2O.^{22, 23}$$

Über das *allgemeine* Reaktionsschema [(1) bis (4)] superponieren sich naturgemäß Besonderheiten, im $Fe^{--} \rightarrow Fe^{+--}$-System dahingehend, daß hier Reaktionsweg (4) unterbleibt: die Fe^{++}-Oxydation geht ohne N_2O-Entwicklung vor sich. Ob Gleiches auch im SO_3^{--}-System für die erste Oxydationsstufe $SO_3^{--} \rightarrow SO_3^-$ gilt, läßt sich zur Zeit kaum entscheiden;[24] die Annahme eines Doppelweges nach N_2O ist jedenfalls die allgemeinere.

Für den *Mechanismus der Schwefelsäurebildung im Bleikammerverfahren*, losgelöst von allen Begleitvorgängen, ergibt sich hiernach das nachfolgende Schema:[25]

[20] S. Anm. 9.

[21] Bzw. $H_2N_2O_2$.

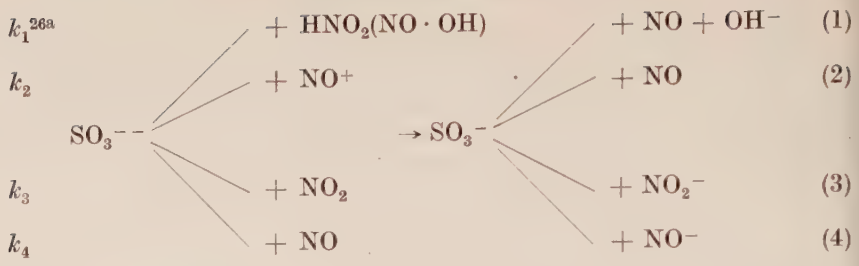
[22] *E. Abel, J. Proisl* und *A. Orlicek*, Mh. Chem. **72**, 1 (1938). Von Nebenreaktionen, wie Stickstoffentwicklung (s. *E. Abel*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. l. c.), sei abgesehen.

[23] Wohl die älteste Beobachtung der Reduktion von NO zu N_2O durch SO_2 in Gegenwart von Wasser rührt von *J. Pelouze* her [Ann. Chim. Phys. (2), **60**, 162 (1835)]. Diese Reaktion hat dann späterhin (*C. Irwin, K. Weber, G. Lunge* u. a.) in der Theorie des Bleikammerverfahrens eine erhebliche Rolle gespielt.

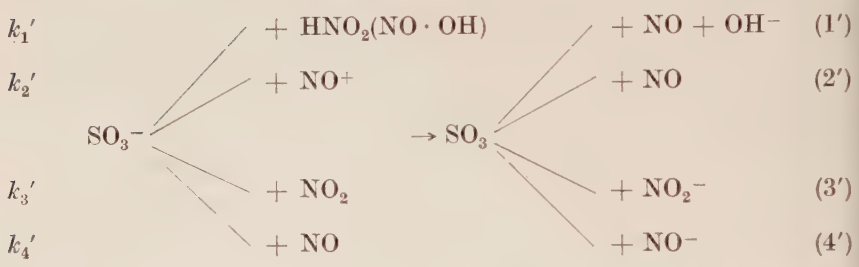
[24] Die Untersuchungen von *E. Terres* und *H. Lichti* [Beih. Angew. Chem. u. Chem. Fabrik Nr. 8, 1—9 (1934); Angew. Chem. **47**, 511 (1934)] scheinen dafür zu sprechen, daß es insbesondere das dem Reaktionenspiel entstammende SO_3^- ist, das über NO^- zu N_2O reagiert, so daß von den beiden Wegen (4) und (4′) der letztere vorherrscht.

[25] Die außerordentliche Schnelligkeit der hier behandelten Reaktion und die sich hieraus ergebende Unmöglichkeit ihrer zeitlichen Verfolgung läßt natürlich innerhalb des hier aufgezeigten Mechanismus viele kinetische Detailfragen offen; Zweck vorliegender Mitteilung ist lediglich, den Rahmen anzugeben, innerhalb dessen sich der Reaktionsverlauf abspielt.

Reaktionengruppe I.



Reaktionengruppe II.



In dieser allgemeinen Fassung besorgt die Aufteilung der Reaktionsprodukte in NO und N_2O sowohl Reaktionengruppe I als Reaktionengruppe II, innerhalb derer je drei Reaktionslinien [(1), (1′); (2), (2′); (3), (3′)] nach NO führen, je eine [(4), (4′)] nach N_2O. Demgemäß wird jede Maßnahme der N_2O-Ausbeute günstig, also der NO-Ausbeute ungünstig sein, die die Reaktionen (4), (4′) gegenüber einem der übrigen Reaktionswege begünstigt bzw. die diese letzteren Reaktionswege gegenüber (4), (4′) benachteiligt. Man erkennt, daß dies unter sonst unveränderten Bedingungen der Fall ist: je niedriger der Säuregehalt[26b] ist; Benachteiligung von (2), (2′):

$$\left(\frac{d(SO_3)}{dt}\right)_{(2),(2')} = [k_2(SO_3^{--}) + k_2'(SO_3^-)](HNO_2)(H^+);$$

je höher der Schwefligsäuregehalt ist; Begünstigung von (4), (4′) durch jeweils[27] vermehrte Darbietung von NO:

[26a] In diesen k-Koeffizienten seien die Geschwindigkeitskoeffizienten und alle jene Gleichgewichtskonstanten (Proportionalitätsfaktoren) zusammengefaßt, die von den bezüglichen analytischen Gehalten (runde Klammerung) zu den tatsächlichen Konzentrationen der angeschriebenen Molgattungen führen.

[26b] Im Hinblick auf das Gebiet hoher H_2SO_4-Konzentrationen beachte man etwa Anm. 33.

[27] „Jeweils" bezogen auf gleichen prozentischen Reaktionsfortschritt, nicht aber auf gleiche Reaktionszeit.

$$\left(\frac{d(SO_3)}{dt}\right)_{(4),\,(4')} = [k_4(SO_3^{--}) + k_4'(SO_3^{-})](NO)$$

und gleichzeitig Benachteiligung von (3), (3′) im Wege deren hierdurch bewirkter Verlangsamung;[28] je niedriger das Konzentrationenverhältnis $\varphi\left(=\frac{(HNO_2)_0}{(SO_3^{--})_0}\right)$ ist, je niedriger also bei gleichem Schwefligsäuregehalt der HNO_2-Gehalt ist; Benachteiligung von (3), (3′):

$$\left(\frac{d(SO_3)}{dt}\right)_{(3),\,(3')} = [k_3(SO_3^{--}) + k_3'(SO_3^{-})]\,\frac{(HNO_2)^2}{(NO)}.$$

Man erkennt, wie sehr die „N_2O-Richtung" durch die „NO-Richtung" unter Umständen autokatalysiert werden kann,[29] und zwar in doppelter Weise, durch Beschleunigung in ihrer eigenen Richtung und durch Verlangsamung in der mit ihr konkurrierenden „NO-Richtung". In gleichem Sinne wirkt, NO liefernd, die unter geeigneten Konzentrationsbedingungen eintretende Nebenreaktion des Zerfalles der salpetrigen Säure.[30]

Mit allen diesen Folgerungen aus diesem so sehr komplizierten Reaktionenspiel stimmen nun unsere seinerzeitigen Ergebnisse, die damals keinesfalls volle Erklärung finden konnten, soweit ich sehe, durchaus überein. Ich faßte diese damals[31] dahin zusammen, daß „die Ausbeute an N_2O bei konstant gehaltenem HNO_2-Gehalt mit wachsendem Verhältnis φ der Salpetrigsäure- zur Schwefligsäurekonzentration sinkt . . ., und zwar um so mehr sinkt, je verdünnter (φ = konst.) die Salpetrigsäure, je verdünnter also der Totalgehalt an HNO_2 plus SO_2 ist" — wie der hier entwickelte Mechanismus nun zeigt, dank der geringeren Ergiebigkeit und daher jeweils geringeren Konzentration an NO — „und je größer der Schwefelsäuregehalt ist". Unter entgegengesetzten Bedingungen, in verdünnter Schwefelsäure, konnten wir schweflige Säure, nicht allzu geringer Konzentration, mittels Salpetrigsäure, von mäßig überschüssigem Gehalt, fast quantitativ im Sinne der N_2O-Stöchiometrie oxydieren.

Desgleichen findet nun der S. 382 erwähnte Befund seine ungezwungene Deutung, wonach bei festgehaltenem Verhältnis φ der Ausgangskonzentrationen der beiden Komponenten HNO_2 und SO_3^{--} Erhöhung des Konzentrationenniveaus die Ausbeute an N_2O im allgemeinen fördert, und zwar in um so höherem Grade, je höher der Säuregehalt ist. Dieser

[28] S. den nachfolgenden Punkt.

[29] Es bleibe allerdings nicht unvermerkt, daß wir bei einem der Versuche NO im Wege vorhergehender teilweiser Zersetzung von salpetriger Säure vorlegten, ohne daß ein merklicher Einfluß resultierte, doch erschien uns dieses Ergebnis schon seinerzeit wenig maßgeblich.

[30] *E. Abel, H. Schmid* und Mitarbeiter, Z. physik. Chem., Abt. A **132**, 55 (1928); **134**, 279 (1928); **136**, 135, 419, 429 (1928); **148**, 337 (1930).

[31] S. z. B. Österr. Chemiker-Ztg. l. c.

Befund hatte sich seinerzeit allen Bemühungen zur Klarstellung entzogen. Nun aber wirkt gemäß dem hier erörterten Mechanismus gleichzeitige Erhöhung beider Partnerkonzentrationen gegenläufig, N_2O-Entwicklung einerseits fördernd (SO_3^{--}-Einfluß), anderseits hemmend (HNO_2-Einfluß); dieser hemmende Einfluß tritt um so weniger hervor, je höher der Säuretiter ist; denn von den beiden über NO^+ und NO_2 laufenden Parallelreaktionen verliert die letztere, deren Geschwindigkeit mit dem Quadrate der HNO_2-Konzentration wächst, um so mehr an Umfang, je mehr die erstere, da säureabhängig, an Umfang gewinnt. Dieses Kompensationenspiel[32] läßt den eigenartigen Verlauf der φ-Ausbeute-Kurven vollends voraussehen: sie werden um so mehr auseinanderfallen, je höher, sich einander um so mehr nähern, je geringer der Säuregehalt ist, und mögen in geeignet schwach sauren Lösungen sich nahezu decken. All dies haben wir in der Tat in weitem Ausmaße gefunden.

Im *Bleikammerverfahren* hinwiederum führt die Schwefelsäurebildung deshalb praktisch quantitativ nach NO, weil selbst bei so niedrigem Konzentrationsniveau der salpetrigen Säure, wie sich dieses dank der Pufferung durch Nitrosylschwefelsäure einstellt, die H^+-(Säure-)abhängige Geschwindigkeit der Reaktionen (2), (2′) in hochprozentiger Schwefelsäure[33] derart hoch ist, daß für alle sonstigen Parallelreaktionen, also insbesondere auch für die nach N_2O führenden Reaktionen (4), (4′), selbst bei erheblichem Schwefligsäuregehalt, kein irgend maßgeblicher Raum bleibt. Die genannte Pufferung aber schafft den Bestand eines HNO_2-Reservoirs so niedrigen Niveaus, daß dauernde Stabilität dieser Säure gewährleistet ist.[30]

Gemäß dem diskutierten Mechanismus sind es vier Bruttoteilreaktionen:

$$SO_3^{--} + HNO_2 + H^+ \rightarrow SO_3^- + NO + H_2O, \quad (1), (2), (3)$$

$$SO_3^- + HNO_2 + H^+ \rightarrow SO_3 + NO + H_2O, \quad (1'), (2'), (3')$$

$$2\,SO_3^{--} + 2\,NO + 2\,H^+ \rightarrow 2\,SO_3^- + N_2O + H_2O,^{34} \quad (4)$$

$$2\,SO_3^- + 2\,NO + 2\,H^+ \rightarrow 2\,SO_3 + N_2O + H_2O, \quad (4')$$

die sich zu dem S. 383 genannten doppelwegigen Bruttovorgang zusammenfügen. Seine *Kinetik*, in ihrer vollen Entwicklung, wie sie diesem

---

[32] Auf diese gegenläufigen Effekte sind gelegentliche Besonderheiten im Verlaufe der φ-Ausbeute-Kurven (Minima, Überschneidungen) zurückzuführen.

[33] Auch an dieser Stelle sei auf die Untersuchungen von *C. K. Ingold* und Mitarbeiter (l. c.) über die quantitative Aufspaltung von HNO_3 in konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung von NO_2^+ verwiesen. Ob sich HNO_2, im Ausmaße der Hydrolyse von Nitrosylschwefelsäure, analog verhält, läßt sich nicht voraussagen; s. Anm. 26 b.

[34] S. Anm. 24.

Mechanismus entspricht, verfolgt an NO und N_2O [$(NO)_t = y$; $(N_2O)_t = z$; Mol/l], findet seinen Ausdruck in den Differentialgleichungen:

$$\frac{dy}{dt} = (SO_3^{--})_s \left\{ \left[K_1 + K_2 + \frac{K_3}{y} - K_4 y \right] \sigma + \left[K_1' + K'_2 + \frac{K_3'}{y} - K_4' y \right] \right\},^{35, 36}$$

wenn σ das aus der Stationaritätsbedingung[37] (s) für (SO_3^{--}) folgende Verhältnis

$$\sigma = \frac{(SO_3^{--})}{(SO_3^{--})_s} = \frac{(K_1' + K_2')\, y + K_3' + K_4' y^2}{(K_1 + K_2)\, y + K_3 + K_4 y^2}$$

bedeutet,

$$\frac{dz}{dt} = \frac{1}{2} (SO_3^{--})_s [K_4 \sigma + K_4']\, y.$$

Hierbei ist

$$K_1 = k_1 (HNO_2) \qquad K_1' = k_1' (HNO_2)$$
$$K_2 = k_2 (HNO_2)(H^+), \qquad K_2' = k_2' (HNO_2)^2 (H^+),$$
$$K_3 = k_3 (HNO_2)^2, \qquad K_3' = k_3' (HNO_2)^2,$$
$$K_4 = k_4, \qquad K_4' = k_4'.$$

Bezeichnen wir die Anfangskonzentrationen von SO_3^{--} bzw. von HNO_2 mit a bzw. c (Mol/l) — die H^+-Konzentration sei konstant gehalten —, so ist zum Zeitpunkt t

$$(SO_3^{--}) = a - \frac{y}{2} - 2z,$$

$$(HNO_2) = c - y - 2z.$$

Für das dem Zeitpunkt t zugeordnete Verhältnis der infinitesimalen Konzentrationszunahmen[19] der beiden Gase ergibt sich

$$\frac{dy}{dz} = 2 \left\{ \frac{[(K_1 + K_2)\, y + K_3]\, \sigma + [(K_1' + K_2')\, y + K_3']}{[K_4 \sigma + K_4']\, y^2} - 1 \right\}.$$

Sind y_∞ und z_∞ die nach Aufbrauch der (unterschüssigen) Schwefligsäure erhaltenen Beträge (Mol/l) an NO und N_2O, so führt Integration dieser Differentialgleichung zu

$$y_\infty = f(z_\infty)$$

und weiterhin in Zusammenhalt mit

$$a = \frac{y_\infty}{2} + 2 z_\infty$$

---

[35] S. Anm. 19.

[36] S. Anm. 26a.

[37] Die Einführung der Stationaritätsbedingung für (SO_3^{--}) bedingt möglicherweise in Hinblick auf die große Reaktionsgeschwindigkeit und das dem Reaktionsfortschritt proportionale Anwachsen der K_4, K_4'-Terms eine gewisse Vorsicht.

prinzipiell zur Berechnung der schließlichen Ausbeuten α_∞ und β_∞ an NO bzw. N_2O:

$$\alpha_\infty = \frac{y_\infty}{2a}, \quad \beta_\infty = \frac{2z_\infty}{a}.$$

Es ist indessen naheliegend, daß sich diese Berechnung im Hinblick auf die Unmöglichkeit der zeitlichen Reaktionsverfolgung und in Anbetracht des Eingriffes von acht unbekannten Geschwindigkeitskoeffizienten selbst an Hand eines erheblich weiten Versuchsmaterials nicht durchführen läßt. So konnte denn der Zusammenhalt zwischen Theorie und Experiment bloß in qualitativer Richtung erfolgen, doch unbeschadet dieser Einschränkung wohl mit nicht unbefriedigendem Ergebnisse.

Es will mir scheinen, daß der hier entwickelte Mechanismus und die hieraus entstammende Kinetik, allenfalls gekürzt, nötigenfalls erweitert, ganz allgemein die Kinetik der Salpetrigsäure als Oxydans und mithin auch indirekt die der Salpetersäure im Rahmen jener Reaktionengruppe wiedergibt, die mit Hilfe dieser Säuren Oxydation von X^{m+} bzw. X^{n-} zu $X^{m'+}$, $(m' > m)$, bzw. zu $X^{n'-}$, $(n' < n)$, zum Gegenstande hat.

Zusammenfassung.

Es wird die Annahme zur Diskussion gestellt, daß salpetrige Säure auch im Sinne von

$$HNO_2 \rightleftarrows NO^+ + OH^-$$

zu reagieren vermag. Ein allgemeines Reaktionsschema für die Wirkungsweise von salpetriger Säure als Oxydans wird entwickelt. Einige Oxydationsreaktionen der salpetrigen Säure werden in diesem Sinne diskutiert. Im besonderen wird versucht, diesem Reaktionsschema den Mechanismus der dem Bleikammerverfahren zugrunde liegenden Oxydation von schwefliger Säure durch salpetrige Säure an Hand seinerzeitiger experimenteller Befunde einzuordnen. Der viel diskutierte Oxydationsvorgang bei Bildung von Schwefelsäure im Bleikammerverfahren innerhalb der flüssigen Phase scheint in seinen wesentlichen Hauptzügen aufgeklärt zu sein.

Ich schließe diese Mitteilung mit wiederholtem Dank an Dr. *Josef Proisl*, dessen mit unermüdlicher Sorgfalt und großer Geschicklichkeit ausgeführte schwierige Experimentalarbeit nun erst einen Einblick in den Mechanismus der Schwefelsäurebildung im Bleikammerverfahren ermöglicht hat. Ein böses Geschick hat diesen trefflichen Mann frühzeitig hinweggerafft.

Synthese 2-substituierter Imidazoline: 2-Benzyl-imidazolin.

2. Mitteilung über Amidine.

Von

G. Kubiczek und **A. Smahel.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 11. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Bereits vor längerer Zeit[1] haben wir uns mit dem Verhalten und den Eigenschaften von Amidinen befaßt. Damals konnte im Falle des N,N′-Di-m-tolyl-benzamidins gezeigt werden, daß die katalytische Hydrierung mit Palladiummohr den Benzoesäurerest des Amidins in den C-gleichzahligen Kohlenwasserstoff, das Toluol, überführte und somit die Carboxylgruppe zur CH_3-Gruppe reduzierte.

Da von zyklisierten Amidinen ein besonderes Verhalten zu erwarten war, haben wir uns mit den einfachsten Vertretern derselben, den 2-substituierten Imidazolinen näher beschäftigt, zumal dem 2-Benzyl-imidazolin, dem 2-[Naphthyl-(1′)-methyl]-imidazolin, dem 2-[(N-Phenyl-N-benzyl)-aminomethyl]-imidazolin und dem 2-(3′,4′,5′-Trimethoxy)-benzylimidazolin in Form der Chlorhydrate große medizinische Bedeutung zukommt. Weiters haben zahlreiche, in Stellung 2 mit den verschiedensten Substituenten alkylierte Derivate umfassende technische Verwendung (z. B. als Wasch- und Flotationsmittel, in der Desinfektion usw.) gefunden.

Die bisher bekannten Methoden zur Synthese dieser Körperklassen beruhen in der Hauptsache auf der Kondensation von Äthylendiamin mit Säuren oder deren Derivaten. So liefert die Erhitzung von N,N′-diacylierten Äthylendiaminen im HCl-Strom nach *Hofmann*[2] in mäßiger Ausbeute 2-Alkylimidazoline. *Forssel*[3] setzt Äthylendiaminhydrat mit Thioamiden um, *Ladenburg*[4] Äthylendiaminchlorhydrat mit Natrium-

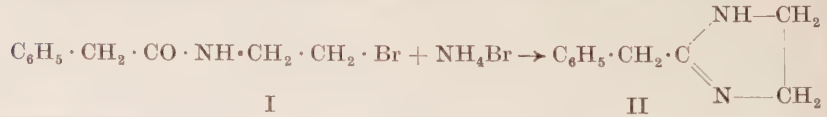
[1] *G. Kubiczek*, Mh. Chem. **74**, 100 (1943).
[2] *A. W. Hofmann*, Ber. dtsch. chem. Ges. **21**, 2332 (1888).
[3] *G. Forssel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 1846 (1891); **25**, 2132 (1892).
[4] *A. Ladenburg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **27**, 2952 (1894).

salzen von Fettsäuren. Patente der Firmen I. G. Farben und Ciba[5] kondensieren Äthylendiamin mit Imidoäthern, die gleichen Firmen und *Waldmann* und *Chwala*[6] verwenden freie Säuren bzw. deren Ester und kondensieren diese mit Äthylendiamin, dessen Salzen oder Substitutionsprodukten. Auch die Erhitzung eines monoacylierten Äthylendiaminchlorhydrats[6] liefert in guter Ausbeute 2-substituierte Imidazoline. *Hill* und *Aspinall*[7] setzen Säureester mit wasserfreiem Äthylendiamin um, wobei sie zunächst das Monoamid des Äthylendiamins erhalten, das dann später mit oder ohne Kondensationsmittel ringgeschlossen wird. Ausgezeichnete Ausbeuten liefert das Verfahren von *Oxley* und *Short*,[8] bei dem Nitrile mit verschiedenen Salzen des Diamins (z. B. p-Toluolsulfonaten) umgesetzt werden.

Die einzige uns bisher bekannte Arbeit, die unter anderem auch zur Darstellung von lediglich in Stellung „2" alkylierten Imidazolinen ohne Verwendung von Äthylendiamin führte, wurde von *Stollé* und Mitarbeitern[9] veröffentlicht. Er setzte Aminobromäthanhydrobromid mit Imidoäthern in Gegenwart von Natriumäthylat um, erhielt jedoch Ausbeuten, die gerade zur Identifizierung der Reaktionsprodukte hinreichten.

Die nicht unerhebliche Giftigkeit des Äthylendiamins und Beschaffungsschwierigkeiten veranlaßten uns, nach Darstellungsmethoden für 2-substituierte Imidazoline zu suchen, die auf die Verwendung dieses Stoffes verzichten. Wir beschränkten uns zunächst auf die Darstellung des 2-Benzyl-imidazolins und konnten diese Verbindung auf drei verschiedenen Wegen tatsächlich erhalten:

a) Bei der trockenen Erhitzung von Phenylessigsäure-(β-bromäthylamid) (I), das nach der Vorschrift von *Elfeldt*[10] aus Phenylessigsäurechlorid und Aminobromäthanhydrobromid (IV) hergestellt worden war, mit Ammonbromid oder Ammonchlorid entstand das gesuchte Imidazolin (II) in 24% Ausbeute, während die Umsetzung von I mit wäßrigem Ammoniak zur Spaltung der Amidbindung führte.



I II

[5] I. G. Farben Akt.-Ges., F. P. 671362 (1929). — Ciba, D. R. P. 615227 (1934).

[6] *E. Waldmann* und *A. Chwala*, F. P. 796917 (1935); F. P. 811423 (1936); D. R. P. 664475 (1936); Ber. dtsch. chem. Ges. **74**, 1763 (1941). — I. G. Farben Akt.-Ges., E. P. 492812 (1937); F. P. 835426 (1938). — Ciba, D. R. P. 687196 (1938); E. P. 514411 (1938).

[7] *A. J. Hill* und *S. R. Aspinall*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 822, 3195 (1939).

[8] *P. Oxley* und *W. F. Short*, J. chem. Soc. London **1947**, 497.

[9] *R. Stollé*, *M. Merkle* und *F. Hanusch*, J. prakt. Chem. **140**, 59 (1934).

[10] *P. Elfeldt*, Ber. dtsch. chem. Ges. **24**, 3218 (1891).

b) Wird Phenylessigsäureamid (III) mit Aminobromäthanhydrobromid (IV) trocken umgesetzt, so erhält man II in etwa 17% Ausbeute. Obwohl hier die Ausbeute kleiner ist als beim vorigen Versuch, wird durch geringeren Arbeits- und Materialaufwand (I wird durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylessigsäure und Umsatz des Säurechlorids mit Aminobromäthanhydrobromid zu etwa 80% erhalten) der Ausbeutenunterschied zwischen beiden Reaktionen weitgehend ausgeglichen.

$$\underset{\text{III}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH_2} + \underset{\text{IV}}{Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot NH_2 \cdot HBr} \rightarrow \text{II}.$$

c) Endlich haben wir Phenylessigsäureamid (III) mit Äthylenbromid und gasförmigem NH_3 zur Reaktion gebracht und II mit 16% Ausbeute erhalten. Auch dieser Weg ist trotz geringeren Erfolges durch die Einfachheit der Operation und die sehr billigen und greifbaren Ausgangsstoffe durchaus verwendbar.

$$\underset{\text{III}}{C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH_2} + Br \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot Br + NH_3 \rightarrow \text{II}.$$

Die gleichen Ansätze, jedoch in wäßriger Phase unter Druck, gaben außerordentlich schlechte Ausbeuten (etwa 4%).

Versuche, die mit freier Säure, Äthylenbromid und gasförmigem Ammoniak durchgeführt wurden, lieferten kein Imidazolin. Als Reaktionsprodukte entstanden jeweils verschiedene Verbindungen, deren Konstitution wir durch Analyse und Synthese sicherstellten. So erhielten wir α,β-Di-phenylessigsäure-glykolester (V), Di-phenylessigsäure-amid (VI) und Phenylessigsäure-amid (III).

In weiterer Folge stellten wir auch das der Verbindung I entsprechende Phenylessigsäure-(β-chlor-äthylamid) (VIII) dar. Hierzu setzten wir Phenylessigsäure mit β-Aminoäthylalkohol um und erhielten den entsprechenden Amidalkohol (VII), der bei Behandlung mit Thionylchlorid die Hydroxylgruppe gegen Chlor unter Bildung von VIII austauscht. VII erhielten wir auch durch Behandeln von I mit Silberoxyd, womit die Konstitution sichergestellt war.

Beim Versuch, den Amidalkohol (VII) mit Phosphorpentoxyd in das entsprechende β-Phenyl-α-pyrrolidon ringzuschließen, erhielten wir in der Hauptsache den Phenylessigsäure-(β-phenylessigsäureamid)-äthylester (IX). Diesen stellten wir auch durch Einwirkung von Phenylessigsäure auf den Amidalkohol (VII) bzw. durch Umsetzung von Phenylessigsäure-(β-brom-äthylamid) (I) mit phenylessigsaurem Kalium dar. Den α,β-Di-phenylessigsäureglykolester (V) gewannen wir für Identifikationszwecke aus Phenylessigsäurechlorid und Glykol. Diese Verbindung entsteht unter anderem auch bei Einwirkung von Phenylessigsäureamid (III) auf Äthylenbromid.

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOCH_2 \cdot CH_2OCO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ $(C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO)_2 \cdot NH$

V VI

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot CH_2Cl$$

VII VIII

$$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot CH_2OH \quad (P_2O_5, -H_2O)$$

VII

$$VII + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOH \longrightarrow C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CONH \cdot CH_2 \cdot CH_2OCO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$$

IX

$$I + C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot COOK$$

Experimenteller Teil.

2-Benzyl-imidazolin.

a) 0,50 g Phenylessigsäure-(β-brom-äthylamid) (I) und 2,00 g Ammonbromid wurden 4 Stunden auf 250° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 50 ml 25%iger wäßriger HCl und etwas Alkohol digeriert, von Unlöslichem abfiltriert und die nichtbasischen Anteile mit Chloroform entfernt. Die wäßrige salzsaure Lösung wurde mit NaOH stark alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgezogen. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde bei 3 Torr und 150 bis 180° (Luftbad) destilliert. Das alsbald erstarrende grünliche Öl wog 0,08 g (24%) und gab mit Pikrinsäure in wäßrig-alkoholischer Lösung das bei 147° schmelzende Pikrat des 2-Benzyl-imidazolins. Die Mischprobe mit auf anderem Wege hergestelltem gab keine Depression.

$C_{16}H_{15}O_7N_5$. Ber. C 49,36, H 3,88. Gef. C 49,50, H 4,07.

b) 0,50 g Phenylessigsäureamid (III) und 0,80 g Aminobromäthanhydrobromid (IV) wurden $3^1/_2$ Stunden auf 200° erhitzt. Hierauf wurde mehrmals mit heißer 10%iger HCl ausgezogen, vom Unlöslichen abgetrennt und die wäßrige salzsaure Lösung nach Unterschichten mit Chloroform stark alkalisch gemacht und mehrmals ausgeschüttelt. Die Chloroformauszüge wurden vereinigt, das Chloroform entfernt und der Rückstand bei 5 Torr destilliert. Bei 150 bis 180° (Luftbad) gingen 0,10 g (17%) Base über, deren Pikrat bei 145 bis 146° und in der Mischprobe mit reinem 2-Benzyl-imidazolinpikrat bei 146 bis 147° schmolz.

$C_{16}H_{15}O_7N_5$. Ber. C 49,36, H 3,88. Gef. C 49,34, H 4,02.

c) 1,00 g Phenylessigsäureamid (III) wurde mit 2,00 g Äthylenbromid auf 170° erhitzt und gleichzeitig ein lebhafter Ammoniakstrom

durchgeleitet. Nach 30 Min. erstarrte der Kolbeninhalt, doch wurde das Erhitzen in NH_3-Atmosphäre noch weitere $2^1/_2$ Stunden bei 200° fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurden 2 ml 20%ige wäßrige NaOH zugefügt und sofort mit Chloroform extrahiert. Nach Verjagen des Chloroforms wurde der Rückstand bei 3 Torr und 150 bis 180° (Luftbad) übergetrieben, wobei 0,19 g (16%) Base erhalten wurden. Auch ihr Pikrat erwies sich als ident mit 2-Benzyl-imidazolinpikrat.

$C_{16}H_{15}O_7N_5$. Ber. C 49,36, H 3,88. Gef. C 49,30, H 4,01.

Phenylessigsäure-(β-oxy-äthylamid) (VII). 4,50 g Phenylessigsäure und 2,00 g β-Aminoäthylalkohol wurden 6 Stunden auf 200° und 2 Stunden auf 220° erhitzt. Das erhaltene Produkt wurde sofort bei 2 Torr und 180 bis 200° (Luftbad) destilliert. Ausbeute 3,50 g (59%) erstarrendes Öl, das nach Umlösen aus Äther-Petroläther bei 59 bis 61° schmolz (farblose Nadeln).

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. C 67,01, H 7,31, N 7,82, Mol.-Gew. 179,2.
Gef. C 66,85, H 7,40, N 7,86, Mol.-Gew. 179,3.

1,00 g Phenylessigsäure-(β-brom-äthylamid) (I) wurde in 10 ml Äthylalkohol gelöst, mit 2,30 g frisch bereitetem Silberoxyd, in 20 ml Alkohol suspendiert, versetzt und 15 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Das überschüssige Silberoxyd und das gebildete AgBr wurden abfiltriert, das Filtrat zur Trockne gebracht und der Rückstand wie oben destilliert. Ausbeute 0,60 g (81%). Schmp. 60 bis 61°. Mischprobe mit der oben erhaltenen Substanz 60 bis 61°.

$C_{10}H_{13}O_2N$. Ber. N 7,82. Gef. N 7,89.

Phenylessigsäure-(β-chloräthylamid) (VIII). 0,50 g Phenylessigsäure-(β-oxyäthylamid) (VII), gelöst in 10 ml alkoholfreiem Chloroform, wurden mit 0,80 g Thionylchlorid versetzt und bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung am Wasserbad erhitzt. Nach Eindampfen im Vak. und Auskochen des Rückstandes mit Äther schieden sich farblose Nadeln ab, deren Schmp. bei etwa 117° lag. Ausbeute 0,60 g (99%). Die Kristalle nahmen aus der Luft bzw. beim Umlösen aus Alkohol-Äther aus den Lösungsmitteln begierig Wasser auf und bildeten ein Monohydrat, das bei 147 bis 148° schmolz.

$C_{10}H_{12}ONCl \cdot H_2O$. Ber. Cl 16,44, Mol.-Gew. 215,7.
Gef. Cl 16,34, Mol.-Gew. 216,1.

Einwirkung von P_2O_5 auf Phenylessigsäure-(β-oxy-äthylamid) (VII), Phenylessigsäure-(β-phenylessigsäureamid)-äthylester (IX). 0,50 g Phenylessigsäure-(β-oxy-äthylamid) (VII) wurden in 10 ml alkoholfreiem Chloroform gelöst und mit 0,80 g P_2O_5 3 Stunden am Wasserbad erhitzt. Das Chloroform wurde abgegossen, der Bodenkörper mit Wasser und Chloroform eluiert, die Chloroformlösungen vereinigt und im Vak. abgedampft. Der Rückstand wurde bei 3 Torr und 160 bis 180° (Luftbad) destilliert. Neben etwas Phenylessigsäure wurden 0,35 g (84%) eines bald erstarrenden farblosen Öls erhalten, das nach Umlösen aus Alkohol-Äther bei 92 bis 93° schmolz. Aus der wäßrigen Lösung konnte kein basischer Anteil erhalten werden. Durch Mischprobe mit den im nachfolgenden beschriebenen Amidestern (IX), deren Konstitution aus der Synthese hervorgeht, war der Aufbau der bei 92 bis 93° schmelzenden Kristalle bewiesen.

$C_{18}H_{19}O_3N$. Ber. C 72,71, H 6,44, N 4,71, Mol.-Gew. 297,3.
Gef. C 72,64, H 6,46, N 4,87, Mol.-Gew. 301,4.

Phenylessigsäure-(β-phenylessigsäureamid)-äthylester (IX). 1,00 g Phenylessigsäure-(β-oxy-äthylamid) (VII) und 0,85 g Phenylessigsäure wurden $1^1/_2$ Stunden auf 160 bis 180° und 1 Stunde auf 200° erhitzt und das Reaktionsprodukt bei 3 Torr destilliert. Bei 180 bis 200° (Luftbad) wurden 0,50 g (30%) erstarrendes farbloses Öl erhalten, das nach Umlösen aus Alkohol-Äther bei 92 bis 93° schmolz.

$C_{18}H_{19}O_3N$. Ber. C 72,71, H 6,44. Gef. C 72,41, H 6,38.

1,00 g phenylessigsaures Kalium,[11] gelöst in 25 ml Alkohol, wurde mit 1,40 g Phenylessigsäure-(β-brom-äthylamid) (I) in 20 ml Alkohol versetzt und 12 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach Abtrennung des gebildeten Kaliumbromids wurde die alkohol. Lösung vom Alkohol befreit und der Rückstand bei 4 Torr destilliert. Nach 0,23 g Phenylessigsäure wurden bei 160 bis 180° 1,33 g farbloses Öl erhalten, das nach Umlösen aus Alkohol-Äther bei 92 bis 93° schmelzende Kristalle (IX) gab.

$C_{18}H_{19}O_3N$. Ber. N 4,71, Gef. N 5,02.

α,β-Diphenylessigsäure-glykolester (V). Bei der Einwirkung von Phenylessigsäureamid (III) auf Äthylenbromid unter verschiedenen Bedingungen erhielten wir zumeist in etwa 15 bis 20% Ausbeute eine kristallisierte Verbindung, die stickstofffrei war. Ihre Analysenzahlen ergaben die Bruttoformel $C_{18}H_{18}O_4$:

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72,47, H 6,08, Mol.-Gew. 298,3.
Gef. C 72,64, H 6,29, Mol.-Gew. 296,7.

Die Behandlung mit wäßrigem Ammoniak ergab als kristallisierten Anteil lediglich reines Phenylessigsäureamid (III).

Da die Annahme nahe lag, daß es sich hier um den Diester der Phenylessigsäure und des Glykols handelte, haben wir diese Verbindung dargestellt: 2,70 g Phenylessigsäurechlorid wurden mit 0,40 g Glykol vermischt und 12 Stunden am Wasserbad erwärmt. Die Reaktionsmasse wurde in Äther aufgenommen, mit verd. Sodalösung gewaschen, der Äther verjagt und der Rückstand bei 1 Torr destilliert: Nach einem Vorlauf (0,60 g) bei 120 bis 160° (Monoester?) erhielten wir bei 170 bis 190° (Luftbad) 1,50 g (78%) farbloses Öl, das nach Umlösen aus Alkohol-Wasser bei 48 bis 50° schmelzende Nadeln gab. Die Mischprobe mit der obigen Substanz ergab keine Schmelzpunktsdepression.

$C_{18}H_{18}O_4$. Ber. C 72,47, H 6,08, Mol.-Gew. 298,3.
Gef. C 72,29, H 6,13, Mol.-Gew. 295,2.

Die Einwirkung von wäßrigem Ammoniak lieferte auch hier in quantitativer Ausbeute Säureamid (III).

[11] Phenylessigsaures Kalium stellten wir auf folgendem Weg her: 2,00 g Phenylessigsäure wurden in möglichst wenig heißem Wasser gelöst und mit festem Kaliumkarbonat neutralisiert. Nun wurde zur Trockne gedampft und aus absol. Alkohol und Äther umgelöst. Farblose Blättchen. Schmp. 215 bis 217°.

Über Fluorcholin, Phenacetylcholin und Naphthacetylcholin.

Von

G. Kubiczek und **L. Neugebauer.**

Aus dem II. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 17. Dez. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 13. Jan. 1949.)

Die große Bedeutung, die dem Cholin im lebenden Organismus zukommt, veranlaßte uns, einige bisher nicht bekannte einfache Derivate herzustellen. Weiters konnten wir die Darstellungsweisen bereits beschriebener Halogenwasserstoffderivate des Cholins vereinfachen und verschiedene Angaben der Literatur bezüglich Schmelzpunkte und allgemeinen Verhaltens richtigstellen.

Das Fluorcholin, Trimethyl-(β-Fluoräthyl)-ammoniumhydroxyd (I), erhielten wir in Form seines Bromids durch die Einwirkung von 2-Fluor-1-brom-äthan auf Trimethylamin. Die Darstellung des 2-Fluor-1-bromäthans konnten wir aus Materialmangel nicht durch Behandeln von Äthylenbromid mit wasserfreiem Mercuro-[1] bzw. Mercurifluorid[2] bewirken, sondern versuchten diese Verbindung durch direkte Einwirkung von wasserfreiem Fluorwasserstoff auf eine Mischung von gelbem Queckbilberoxyd und Äthylenbromid zu gewinnen. Dieses Verfahren wurde von *Henne*[3] bei anderen Fluorierungsoperationen mit gutem Erfolg verwendet und lieferte auch im vorliegenden Falle das Fluorbromäthan in durchaus befriedigender Ausbeute. Durch Umsatz des Fluorcholinbromids mit Kaliumjodid erhielten wir das entsprechende Jodid, durch Eindampfen einer wäßrigen Fluorcholinlösung, die wir durch Behandeln des Bromids mit Silberoxyd darstellten, unter Zusatz von HCl das Chlorid. Alle diese Salze sind farblose, schön kristallisierte Stoffe, von denen das Chlorid stark hygroskopisch, das Bromid und das Jodid wenig bzw. nicht hygroskopisch sind. Zur weiteren Charakterisierung wurde das Pikrat von I

[1] *F. Swarts*, Bull. Acad. Roy. Belgique (5), **22**, 781 (1936).
[2] *A. L. Henne* und *M. W. Renoll*, J. Amer. chem. Soc. **58**, 889 (1936).
[3] *A. L. Henne*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1569 (1938).

hergestellt und mit Goldchlorid aus Fluorcholinchlorid das Chloraurat gewonnen.

Zur Darstellung der Chloride des Phenacetylcholins (II) und α-Naphthacetylcholins (III) ließen wir auf Cholinchlorid im ersten Falle Phenacetylchlorid, im zweiten α-Naphthacetylchlorid einwirken. Während das Chlorid des Phenacetylcholins ohne weiters rein gewonnen werden konnte, gelang die Abtrennung des α-Naphthacetylcholinchlorids von begleitenden, sehr hygroskopischen Verunreinigungen (Cholinchlorid?) erst nach Überführung der Verbindung ins Pikrat. Das gereinigte Pikrat wurde schonend mit HCl zerlegt und das so gewonnene Chlorid aus absol. Alkohol-Äther mehrmals fraktioniert umgefällt. Das reine α-Naphthacetylcholinchlorid ist ebenso wie das Phenacetylcholinchlorid nicht hygroskopisch.

Das von uns verwendete Cholinchlorid, Trimethyl-(β-oxyäthyl)-ammoniumchlorid, dargestellt nach *Le Heux*,[4] schmolz, entgegen der Angabe von *Kuwata*,[5] der einen Schmelzpunkt von 247° beschreibt, bei 321° (Zers.). Durch Analyse des Chloraurats sowie durch Überführung unseres Cholins in Pikrat, Acetylcholinchlorid, Carbaminoylcholinchlorid, Chlorcholinchlorid, Jodcholinjodid konnten wir die Identität der bei 321° schmelzenden Verbindung mit Cholinchlorid beweisen.

Cholinbromid, Trimethyl-(β-oxyäthyl)-ammoniumbromid, stellten wir in analoger Weise wie Cholinchlorid aus Äthylenbromhydrin und Trimethylamin dar. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 298° (Zers.), sie ist nur mäßig hygroskopisch und im Gegensatz zur Angabe von *Nothnagel*[6] nicht lichtempfindlich. Das Pikrat war erwartungsgemäß identisch mit Cholinpikrat, der Umsatz mit HJ und rotem Phosphor gab Jodcholinjodid.

Chlorcholinchlorid, Trimethyl-(β-chloräthyl)-ammoniumchlorid, wurde nach *Ford-Moore* und *Ing*[7] in sehr guter Ausbeute erhalten und in das Pikrat übergeführt, das wir für Identifikationszwecke benötigten und das bei 211 bis 212° schmolz.

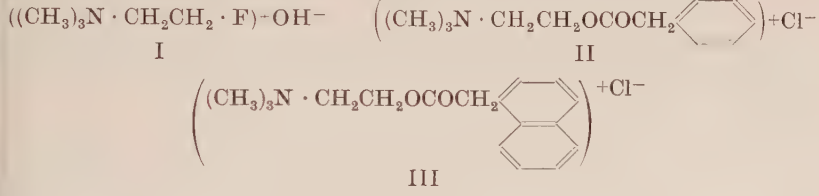
Bromcholinbromid, Trimethyl-(β-bromäthyl)-ammoniumbromid, entstand in rund 75% Ausbeute bei der Einwirkung von α-Brom-isovaleriansäurebromid auf Cholinbromid. Das gewonnene Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 245 bis 246° (Zers.), während *Harada*[8] hierfür einen solchen von 238° angibt. Der Schmelzpunkt des Pikrats lag bei 163 bis 164,5°.

---

[4] *Le Heux*, Arch. Pharmaz. **262**, 570 (1924).
[5] *S. Kuwata*, J. pharmac. Soc. Japan **49**, 99 (1929).
[6] *G. Nothnagel*, Arch. Pharmaz. **232**, 264 (1894).
[7] *A. H. Ford-Moore* und *H. R. Ing*, J. chem. Soc. London **1947**, 55.
[8] *T. Harada*, Bull. chem. Soc. Japan **4**, 171 (1929).

Jodcholinjodid, Trimethyl-(β-jodäthyl)-ammoniumjodid, das bereits Gegenstand zahlreicher Untersuchungen von *Baeyer*,[9] *Schmidt*,[10] *Renshaw*,[11] *Wiernik*[12] usw. war, stellten wir auf drei verschiedenen Wegen her, und zwar durch Einwirkung von HJ und rotem Phosphor auf Cholinbromid (58% Ausbeute), durch Einwirkung von Jod und rotem Phosphor auf Cholinchlorid in Wasser (41% Ausbeute) und schließlich durch Umsatz von Chlorcholinchlorid mit Kaliumjodid in wäßriger Lösung (75% Ausbeute).

Alle von uns angeführten Schmelzpunkte sind korrigiert und wurden im Vakuumröhrchen im elektrischen Schmelzpunktapparat[13] durchgeführt.



I II III

Experimenteller Teil.

2-Fluor-1-brom-äthan. In eine Mischung von 200 g Äthylenbromid und 100 g gelb. Quecksilberoxyd wurde in einem Stahlgefäß trockenes Fluorwasserstoffgas eingeleitet, wobei die Temperatur unter 20° gehalten wurde. Nach etwa 3 Stunden war alles Quecksilberoxyd umgesetzt und die Reaktion beendet. Nun wurden am absteigenden Kupferkühler die flüchtigen Anteile abdestilliert und in Sodalösung aufgefangen. Das hier unlösliche Destillat wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und mehrmals in der Kolonne ausfraktioniert. Das 2-Fluor-1-brom-äthan ging bei 71 bis 73° über, die Ausbeute betrug 23,7 g (40,5% ber. auf HgO).

Fluorcholinbromid. 5,00 g 2-Fluor-1-brom-äthan wurden mit 11,00 g einer absol. alkohol. 33%igen Trimethylaminlösung im Bombenrohr 15 Stunden bei zirka 30° und 3 Stunden bei 60° gehalten. Die abgeschiedenen, farblosen, derben Kristalle wogen 6,90 g (94%) und stellten bereits reines Fluorcholinbromid dar. Schmp. 252 bis 252,5° (Zers.). Etwas hygroskopisch.

$C_5H_{13}NFBr$. Ber. Br 42,95. Gef. Br 42,90, 42,96.

Fluorcholinjodid. 0,50 g Fluorcholinbromid wurden mit 1,00 g Kaliumjodid und 5 ml Wasser am Wasserbad zur Trockene gebracht. Der Rückstand wurde mit absol. Alkohol ausgekocht. Beim Abkühlen der filtrierten

[9] *A. Baeyer*, Liebigs Ann. Chem. **140**, 306 (1866).
[10] *E. Schmidt*, Liebigs Ann. Chem. **267**, 304 (1892).
[11] *R. R. Renshaw*, J. Amer. chem. Soc. **34**, 1615 (1912).
[12] *J. Wiernik*, D. R. P. 713410; Chem. Zbl. **1942 I**, 1024.
[13] *G. Kubiczek* und *A. Schrecker*, Chem. Fabrik **12**, 54 (1939).

alkohol. Lösung schieden sich reichlich farblose Kristalle (Blättchen) ab, die nach zweimaligem Umlösen aus absol. Alkohol bei 250 bis 251° (Zers.) schmolzen und nicht hygroskopisch waren. Ausbeute 0,38 g (61,5%).

$C_5H_{13}NFJ$. Ber. J 54,45. Gef. J 54,59.

Fluorcholinchlorid. 1,00 g Fluorcholinbromid wurde in Wasser gelöst und mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd in der Kälte geschüttelt. Es wurde filtriert und das Filtrat mit 5 ml HCl konz. im Vak. zur Trockene gebracht. Nach mehrmaligem Umlösen aus absol. Alkohol-Äther erhielten wir farblose, hygroskopische Blättchen vom Schmp. 244,5 bis 245° (Zers.).

Chloraurat des Fluorcholins. 1,40 g Fluorcholinchlorid wurden mit überschüssiger, salzsaurer wäßriger Goldtrichlorlösung versetzt und das abgeschiedene Chloraurat mehrmals aus Wasser umgelöst. Gelbe Nadeln vom Schmp. 280° (Zers.).

$C_5H_{13}NF \cdot AuCl_4$. Ber. Au 44,30. Gef. Au 44,37.

Fluorcholinpikrat. 0,40 g Fluorcholinbromid wurden in überschüssiger, heißer wäßriger Pikrinsäurelösung gelöst. Beim Abkühlen schieden sich feine Nadeln ab, die nach Umlösen aus Wasser bei 274,5 bis 275° (Zers.) schmolzen.

$C_{11}H_{15}O_7N_4F$. Ber. N 16,76. Gef. N 16,55.

Phenacetylcholinchlorid. 7,40 g Phenacetylchlorid wurden mit 4,50 g Cholinchlorid langsam auf 150° erwärmt und 2 Stunden auf dieser Temp. gehalten. Das Reaktionsprodukt war ein zähes gelbes Öl, das nach Auskochen mit Äther (dieser wurde verworfen) kristallisierte. Es wurde in absol. Alkohol aufgenommen und mit absol. Äther ausgefällt: 7,00 g. Nach Umlösen aus absol. Aceton erhielten wir farblose rhombische Blättchen, die nicht hygroskopisch waren und bei 145,5 bis 146° schmolzen.

$C_{13}H_{20}O_2NCl$. Ber. N 5,43. Gef. N 5,38, 5,45.

Pikrat des Phenacetylcholins. 0,20 g Phenacetylcholinchlorid, gelöst in wenig Wasser, gaben, mit heißer überschüssiger wäßriger Pikrinsäurelösung versetzt, beim Abkühlen feine Nädelchen, die nach Umlösen aus Wasser bei 101 bis 102° schmolzen.

$C_{19}H_{22}O_9N_4$. Ber. N 12,44, Gef. N 12,81.

Chloraurat des Phenacetylcholins. 0,20 g Phenacetylcholinchlorid, in wenig Wasser gelöst, wurden mit wäßriger Goldchloridlösung versetzt und der feinkristalline Niederschlag abzentrifugiert. Nach öfterem Waschen mit Wasser schmolzen die Kristalle bei 102 bis 103°.

$C_{13}H_{20}O_2N \cdot AuCl_4$. Ber. Au 35,13. Gef. Au 35,26.

α-Naphthacetylcholinchlorid. 2,70 g α-Naphthacetylchlorid wurden mit 1,66 g Cholinchlorid 1 Stunde auf 165° erhitzt. Der entstandene zähe Sirup wurde zunächst mit absol. Äther mehrmals ausgekocht. Da dieser Sirup durch sehr hygroskopische, nicht abzutrennende Substanzen verunreinigt war, wurde er mit überschüssiger, wäßriger Pikrinsäure-

ösung sofort in das Pikrat übergeführt (3,79 g). Das *Pikrat* wurde aus Wasser, Alkohol und Aceton umgelöst und schmolz schließlich bei 198 is 200°.

$C_{23}H_{24}O_9N_4$. Ber. N 11,46. Gef. N 11,52.

ur Darstellung des Chlorides wurden 1,60 g Pikrat in Chloroform aufeschlämmt und mit 10 ml wäßriger konz. HCl versetzt. Es wurde zur ölligen Entfernung der Pikrinsäure mit Chloroform ausgeschüttelt und ie wäßrige salzsaure Lösung bei 20° über Calciumchlorid und KOH n Vak. zur Trockene gebracht. Der kristallisierte Rückstand (0,85 g) ellte nach mehrmaligem und fraktioniertem Umfällen aus absol. Alkohol-ther farblose, nicht hygroskopische Nadeln vom Schmp. 201° dar.

Chloraurat des α-Naphthacetylcholins. 0,05 g des obigen Chlorids wurden n wenig Wasser mit überschüssiger Goldchloridlösung versetzt und der einkristalline Niederschlag abzentrifugiert. Schmp. 218 bis 220° (Zers.).

$C_{17}H_{22}O_2N \cdot AuCl_4$. Ber. Au 32,25. Gef. Au 32,28.

Cholinbromid. 20,00 g frisch destilliertes Äthylenbromhydrin wurden it 28,00 g einer 36%igen absol. alkohol. Lösung von Trimethylamin versetzt nd einige Tage bei 20° stehen gelassen. Ausbeute fast quantitativ. Farblose lättchen vom Schmp. 297 bis 298° (Zers.).

Chlorcholinpikrat. Chlorcholinchlorid, in wenig Wasser gelöst, gab mit äßriger Pikrinsäurelösung das langsam und in wohlausgebildeten langen adeln kristallisierende Pikrat. Aus Wasser umgelöst lag der Schmp. bei 11 bis 212°.

$C_{11}H_{15}O_7N_4Cl$. Ber. Cl 10,11. Gef. Cl 10,08.

Bromcholinbromid. 21,50 g α-Brom-isovaleriansäurebromid wurden mit ,50 g Cholinbromid auf 110° erhitzt und die Temp. im Laufe von 2 bis Stunden auf 140° gesteigert. Nach Auskochen mit absol. Äther verbleibt in schweres Kristallpulver, das aus heißem absol. Alkohol umgelöst 8,70 g eiße derbe Kristalle vom Schmp. 245 bis 246° (Zers.) gab.

$C_5H_{13}NBr_2$. Ber. Br 64,71. Gef. Br 64,73.

Das Pikrat hiervon wurde in der üblichen Weise hergestellt und schmolz ei 163 bis 164,5°.

$C_{11}H_{15}O_7N_4Br$. Ber. Br 20,27, Gef. Br 20,05.

Jodcholinjodid. a) 5,00 g Cholinbromid mit 20,00 g HJ (d = 2,00) und twas rotem Phosphor 4 Stunden am Rückfluß gekocht, schieden nach erdünnen mit Wasser beim Abkühlen 5,30 g Jodcholinjodid ab. Dieses ar durch geringe Mengen des Perjodids $J \cdot CH_2CH_2 \cdot N(CH_3)_3 \cdot J—J_2$[11] erunreinigt, das sich mit Aceton oder wäßriger Na-bisulfitlösung leicht ntfernen ließ.

b) 2,00 g Cholinchlorid, 5 ml Wasser und 4,00 g Jod wurden in Gegenwart on 0,20 g rotem Phosphor 2 Stunden zum Sieden erhitzt, mit 30 ml Wasser ersetzt und heiß filtriert. Beim Erkalten schieden sich 1,98 g Jodcholinodid ab. Geringe Verunreinigung durch Perjodid wie oben zu entfernen.

c) 4,60 g Chlorcholinchlorid gaben mit einer Lösung von 9,75 g Kaliumodid in 18,5 ml Wasser 10 Stunden zum Sieden erhitzt, beim Abkühlen ,45 g reines Jodcholinjodid.

Über einige Abbauprodukte des 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-2′,3′ : 1,2 : 3″,2″ : 3,4-naphthalin).

Von

O. Dischendorfer und **J. Marek.**

Aus dem Institut für organische Chemie und organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Graz.

(Eingelangt am 2. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 4. Nov. 1948.)

O. Dischendorfer, K. Lercher und *J. Marek* haben kürzlich[1] über die Kondensation von einem Molekül Naphthohydrochinon mit zwei Molekülen Benzoin berichtet. Sie haben das entstandene 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-2′,3′ : 1,2; 3″,2″ : 3,4-naphthalin) (I) durch die Oxydation mit *vier* Atomen Sauerstoff unter Sprengung beider Furanringe zum Dibenzoate des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons abgebaut.

Wir haben nunmehr die Oxydation des gleichen Kondensationsproduktes mit nur *zwei* Sauerstoffatomen, also die Aufspaltung nur *eines* Furanringes durchgeführt. Sie gelingt bei allmählicher Zugabe des Chromtrioxydes und bei Verwendung von oxydationsbeständigen Lösungsmitteln mit guter Ausbeute. Das entstehende 5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron (II) läßt sich sehr leicht zum 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron (III) verseifen, dessen Benzoylgruppe bei der Behandlung mit Hydroxylamin ein Ketoxim (IV) herzustellen gestattet.

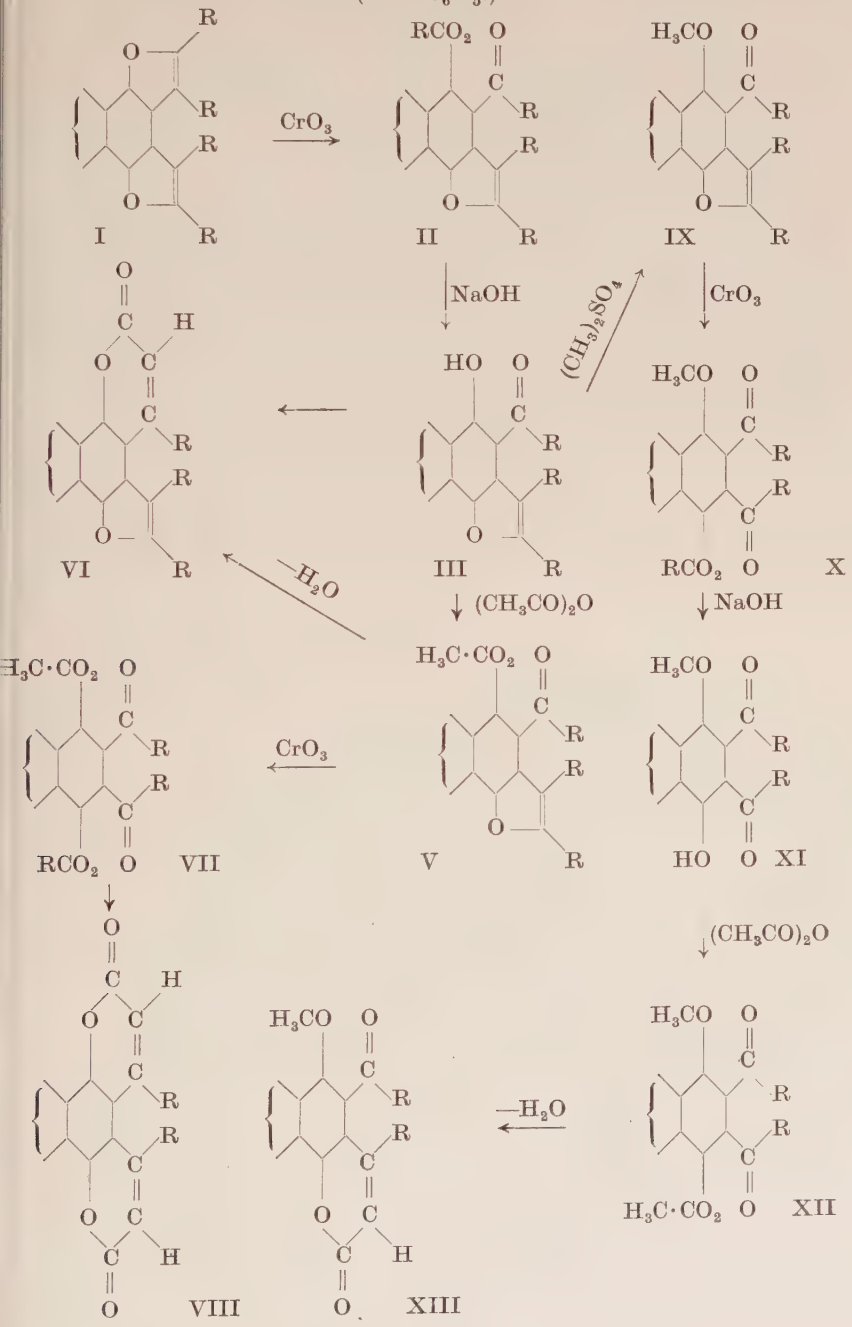
Das aus III leicht erhältliche Acetat (V) läßt sich durch trockenes Erhitzen oder besser durch Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid unter Wasserabspaltung in das entsprechende Cumarinderivat, das 4,4′,5′-Triphenyl-7,8-benzo-(furano-3′,2′ : 5,6-cumarin) (VI) überführen.

Das eben genannte Acetat V gibt bei seiner Oxydation mit zwei Sauerstoffatomen unter Aufspaltung des noch vorhandenen zweiten Furanringes den gemischten Essigsäure-Benzoesäure-Ester des 2,3-Di-

[1] Mh. Chem. **80**, 333 (1949).

Formelübersicht.

($R = C_6H_5$.)



benzoyl-naphthohydrochinons (VII), der seinerseits wieder bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im Einschlußrohre bei 220° unter Umesterung zum Diacetat und zweifacher Wasserabspaltung das Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (VIII) gibt. Letzteres wurde schon in der eingangs erwähnten Arbeit[1] beschrieben. Es entstand dort aus dem 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinon bzw. dessen Diacetat bei der gleichen Behandlung.

Durch die Methylierung von III läßt sich leicht das 5-Methoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron (IX) gewinnen, das bei seiner Oxydation in guter Ausbeute das gelbe 1-Methoxy-4-benzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin (X) gibt. Die Verseifung des letzteren führte zum goldgelben Monomethyläther des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons (XI).

Sowohl dieser Methyläther (XI) als auch dessen Benzoat (X) und Acetat (XII) lösen sich in kalter konz. Schwefelsäure sofort unter intensiver Rotfärbung bzw. in dünnen Schichten sehr charakteristisch hervortretender Blaufärbung, was von der Bildung des schon beschriebenen[1] 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furans herrührt. Auffällig ist bei dieser Reaktion die so leichte und rasche Spaltbarkeit der Methoxylgruppe (Ätherhydrolyse). Sie ist auch beim *Di*methyläther des 2,3-Dibenzoyl-naphthohydrochinons[1] vorhanden. Auch er gibt mit kalter konz. Schwefelsäure rasch eine tiefgefärbte Lösung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan.

Experimenteller Teil.

5-Benzoyloxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{38}H_{24}O_4$ *(II).*

1 g 4′,5′,4″,5″-Tetraphenyl-(difurano-2′,3′ : 1,2: 3″,2″ : 3,4-naphthalin) (I) wird in 200 ccm eines oxydationsbeständigen Gemisches von Benzol und Eisessig (1 : 1) gelöst und tropfenweise im Laufe einer Stunde mit einer Lösung von 0,3 g Chromtrioxyd in 25 ccm Eisessig versetzt. Dann werden 200 ccm des Lösungsmittels abdestilliert. Beim Erkalten fallen farblose Prismen aus, die nach nochmaligem Umkristallisieren aus Eisessig bei 238° schmelzen.[2] Ausbeute fast quantitativ.

$C_{38}H_{24}O_4$. Ber. C 83,79, H 4,44. Gef. C 83,95, H 4,68.

Prismen bis Stäbchen auch aus Essigs.-Anh., Bzl., C_6H_5Cl oder verd. Pyridin; unlösl. in Ä. u. Ligroin; s. wenig lösl. in Aceton u. A.; rot lösl. in k. konz. H_2SO_4.

5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{31}H_{20}O_3$ *(III).*

1 g von Körper II wird in 5 ccm Pyridin heiß gelöst, mit einer Lösung von 0,2 g Kaliumhydroxyd in 2 ccm Wasser und 10 ccm Alkohol versetzt, 3 Min. zum Sieden erhitzt, hierauf in 400 ccm Wasser gegossen und mit

[2] Sämtliche Schmelzpunkte sind korrigiert.

Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird gewaschen und aus Alkohol umkristallisiert. Die goldgelben langgestreckten sechseckigen Blätter schmelzen bei 192,5°.

$C_{31}H_{20}O_3$. Ber. C 84,51, H 4,58. Gef. C 84,34, H 4,51.

Kristalle aus Eisessig oder verd. Pyridin; s. l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Org. Lösungsm. mit Ausnahme von Ligroin; braunrot lösl. in k. konz. H_2SO_4; gelb lösl. in nicht zu konz. alkohol. KOH; die alkoh. Lösung wird auf Zusatz von $FeCl_3$ grünbraun.

Oxim des 5-Oxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumarons $C_{31}H_{21}NO_3$ (IV).

0,4 g von III werden in 40 ccm Pyridin und 40 ccm acetonfreiem Methylalkohol gelöst und mit einer Lösung von 0,2 g Hydroxylaminchlorhydrat und 0,4 g Natriumacetat in 2 ccm Wasser 16 Stunden am Wasserbade erhitzt. Nach Zusatz der gleichen Menge dieser letzteren Lösung und 10stündigem Kochen wird die hellgelbe Lösung am Wasserbade eingeengt und mit 600 ccm einer wäßrigen Kochsalzlösung (1 : 60) gefällt. Die gelben Kristalle werden mehrmals aus wenig Alkohol umkristallisiert. Sie schmelzen, wenn man bei 210° einfährt, nach Sinterung und Rotfärbung bei 218°.

$C_{31}H_{21}NO_3$. Ber. C 81,92, H 4,72, N 3,05. Gef. C 81,86, H 4,58, N 2,94.

Unlösl. in Ligroin; kristallis. aus Amylalkohol u. verd. Aceton; l. lösl. in den übrigen gebräuchl. Lösungsm.; k. konz. H_2SO_4 löst mit brauner, bald grün werdender Farbe.

5-Acetoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{33}H_{22}O_4$ (V).

0,7 g von III werden mit 25 ccm Essigsäureanhydrid und etwas Natriumacetat 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schmelzen die farblosen Stäbchen bei 174°. Bei ungefähr 270° entbindet die Schmelze lebhaft Wasserdampf (Bildung von VI).

$C_{33}H_{22}O_4$. Ber. C 82,13, H 4,60. Gef. C 82,45, H 4,93.

Kristalle auch aus Eisessig oder verd. Pyridin; w. lösl. in Ligroin u. Ä.; l. lösl. in den übr. gebräuchl. Lösungsm.; braun lösl. in k. konz. H_2SO_4.

4,4',5'-Triphenyl-7,8-benzo-(furano-3',2' : 5,6-cumarin) $C_{33}H_{20}O_3$ (VI).

A. 0,2 g von III werden mit 0,6 g trockenem Natriumacetat und 0,3 ccm Essigsäureanhydrid in einem Einschlußrohre 2 Stunden auf 220 bis 230° erhitzt. Die braune Masse wird mit Wasser ausgekocht und bei einem Drucke von 0,4 mm Hg bei 240° destilliert. Die aus Alkohol ausfallenden intensiv gelben Täfelchen von rhombischem Umrisse schmelzen bei 256½°. Ausbeute 0,12 g (57% d. Th.).

$C_{33}H_{20}O_3$. Ber. C 85,33, H 4,34. Gef. C 85,90, H 4,95.

Quadratische Blättchen aus Amylalkohol od. verd. Pyridin, Stäbchen aus Eisessig; fast unlösl. in Ligroin u. Ä., wenig lösl. in Aceton u. CCl_4; l. lösl. in Bzl.; braun lösl. in k. konz. H_2SO_4.

B. In geringerer Ausbeute und unreiner erhält man den Körper wie folgt: 0,3 g von V werden in einer in einem Luftbade befindlichen Eprouvette 40 Min. auf 310° erhitzt. Die Abgabe von Wasserdampf beginnt bei 270° und währt 20 bis 25 Min. Durch Destillation im Vak. und Umkristallisieren, wie unter A angegeben, erhält man 0,072 g Blättchen von VI.

1-Acetoxy-4-benzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{33}H_{22}O_6$ (VII).

0,5 g von V werden in 50 ccm oxydationsbeständigem siedendem Eisessig gelöst und mit 0,15 g Chromtrioxyd im Laufe von 40 Min. versetzt. Das durch Eingießen in Wasser gefällte und gewaschene Produkt wird mehrmals aus wenig Alkohol umkristallisiert. Die farblosen Prismen schmelzen bei 175°. Ihre Schmelze entwickelt bei etwa 230° lebhaft Gas. Ausbeute 0,38 g (71% d. Th.).

$C_{33}H_{22}O_6$. Ber. C 77,03, H 4,31. Gef. C 76,83, H 4,67.

Langgestreckte Prismen aus Eisessig u. Bzn., Blättchen aus verd. Aceton u. Pyridin; l. lösl. in Ä., CCl_4 u. Bzl.; allmählich lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit tiefroter bläulichfließender Farbe (Bildung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenylfuran).

0,4 g des Körpers VII werden mit 1,2 g wasserfreiem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid im Einschlußrohre 2 Stunden auf 220° erhitzt, mit Wasser und Alkohol ausgekocht und aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Die hellgelben Nädelchen schmelzen u. Zers. bei 328°. Die Substanz ist nach Schmp., Mischschmp. und Eigenschaften identisch mit dem Dilakton der Naphthohydrochinon-dizimtsäure-(2,3) (VIII).[1]

5-Methoxy-4-benzoyl-2,3-diphenyl-6,7-benzo-cumaron $C_{32}H_{22}O_3$ (IX).

0,7 g von III werden in 30 ccm siedendem Amylalkohol gelöst und mit 5 ccm frisch destilliertem Dimethylsulfat unterschichtet. Zu diesem lebhaft siedenden Gemische wird in Anteilen von 2 ccm 50%ige Kalilauge durch den Kühler eintropfen gelassen, wobei eine lebhafte Reaktion eintritt. Die wechselnde Zugabe von Dimethylsulfat und Lauge wird so lange fortgesetzt, als die amylalkoholische Schicht rot gefärbt ist. Man trennt die letztere ab. Beim Stehen über Nacht scheiden sich daraus farblose Prismen aus, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol bei $186^1/_2°$ schmelzen.

$C_{32}H_{22}O_3$. Ber. C 84,55, H 4,88. Gef. C 84,95, 84,64, H 4,96, 5,06.

Kristalle auch aus Ligroin, Amylalkohol, Essigs.-Anh. sowie aus verd. Aceton u. Pyridin; l. lösl. in CCl_4 u. Bzl.; rotbraun lösl. in k. konz. H_2SO_4.

1-Methoxy-4-benzoyloxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{32}H_{22}O_5$ (X).

0,55 g von IX werden in 10 ccm oxydationsbeständigem siedendem Eisessig gelöst, im Laufe von 10 Min. portionsweise mit 0,175 g Chromtrioxyd versetzt und weitere 10 Min. zum Sieden erhitzt. Die aus Eis-

essig unter Zusatz von Tierkohle umkristallisierten gelben Prismen schmelzen bei 189°. Ausbeute 0,5 g (85% d. Th.).

$C_{32}H_{22}O_5$. Ber. C 78,99, H 4,56. Gef. C 78,55, H 4,64.

Kristallisiert auch aus A., Essigs.-Anh. sowie aus verd. Aceton u. Pyridin; unlösl. in Ligroin u. Ä.; l. lösl. in Bzl., CCl_4; tief rot mit bläulichem Fließen lösl. in k. konz. H_2SO_4 unter Bildung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan.

1-Methoxy-4-oxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{25}H_{18}O_4$ (XI).

0,5 g von X werden in 3 ccm Pyridin gelöst, mit einer Lösung von 0,1 g Kaliumhydroxyd in 1 ccm Wasser und 5 ccm Alkohol versetzt und 3 Min. zum Sieden erhitzt. Die rote Lösung wird in 300 ccm Wasser gegossen und durch einige Tropfen Salzsäure gefällt. Aus verd. Alkohol erhält man goldgelbe Stäbchen, die bei 133° schmelzen und sich bei einem Druck von 0,4 mm Hg und 215 bis 220° überdestillieren lassen.

$C_{25}H_{18}O_4$. Ber. C 78,50, H 4,75. Gef. C 78,85, H 4,85.

Kristalle auch aus Eisessig, Ligroin, Amylalkohol od. verd. Aceton. Die alkohol. Lösung färbt sich auf Zusatz von $FeCl_3$ braungrün. Lösl. in k. konz. H_2SO_4 mit tiefroter Farbe und blauem Fließen; orangegelb lösl. in 8%iger h. NaOH; beim Erkalten fallen daraus die goldgelben sechseckigen Blättchen des Natriumsalzes aus.

1-Methoxy-4-acetoxy-2,3-dibenzoyl-naphthalin $C_{27}H_{20}O_5$ (XII).

0,3 g von XI werden mit 5 ccm Essigsäureanhydrid und etwas wasserfreiem Natriumacetat kurz gekocht. Die aus Alkohol erhaltenen sechseckigen Prismen schmelzen bei 146½°.

$C_{27}H_{20}O_5$. Ber. C 76,39, H 4,75, OCH_3 7,31. Gef. C 76,40, H 4,75, OCH_3 7,34.

Kristalle auch aus Ligroin, Amylalkohol, Eisessig sowie aus verd. Aceton u. Pyridin; l. lösl. in Bzl. u. CCl_4; tiefrot lösl. in k. konz. H_2SO_4 unter Bildung von 3,4-Phthalyl-2,5-diphenyl-furan.

6-Methoxy-5-benzoyl-4-phenyl-7,8-benzo-cumarin $C_{27}H_{18}O_4$ (XIII).

0,2 g von XII werden mit 0,6 g trockenem Natriumacetat und 0,5 g Essigsäureanhydrid 2 Stunden im Einschlußrohre auf 220 bis 230° erhitzt. Das braune Produkt wird mit Wasser ausgekocht und bei 0,4 mm Hg-Druck und 240° destilliert. Aus Alkohol erhält man schwach gelbliche Stäbchen vom Schmp. 207°.

$C_{27}H_{18}O_4$. Ber. C 79,79, H 4,45. Gef. C 79,97, H 4,56.

Stäbchen aus Amylalkohol, Ligroin, Eisessig, Nadeln aus CCl_4 oder verd. Aceton u. Pyridin; rot lösl. in k. konz. H_2SO_4.

Eine neue Darstellung von Milchsäurealdehyd in inaktiver und optisch-aktiver Form.*

Von

R. Dworzak und H. Zellner.

(Eingelangt am 3. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 18. Nov. 1948.)

Die ersten Darstellungsversuche des Milchsäurealdehyds (I) gehen auf *A. Wohl*,[1] der von Dichloressigsäureäthylester, und *W. F. Goebel*,[2] der von Methylweinsäure ausging, zurück. Beide Methoden sind wenig geeignet zu einer präparativen Gewinnung der Verbindung in größeren Mengen. Während *Wohl* die Verseifung des α-Brompropionaldehyds mit wäßriger Lauge nicht gelang, war es dem einen von uns möglich,[3] durch Verseifen des Acetals mit Wasser und nachträgliche Neutralisation den Milchsäurealdehyd darzustellen. Da es auch gelang, die präparativen Schwierigkeiten der Isolierung des in Wasser sehr leicht löslichen Stoffes zu überwinden, war damit ein brauchbarer Weg zur Darstellung gefunden. Die anschließenden Versuche[4] zur Spaltung des auf diese Weise gewonnenen razemischen Milchsäurealdehyds in seine optischen Antipoden führten zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Die Auswahl der zur Spaltung von Aldehyden bisher zur Verfügung stehenden Reagenzien ist schon an sich gering. Die Versuche mit der von *Betti*[5, 6] angegebenen Base führten nach langwierigen Fraktionierungsversuchen[7] der Kondensationsprodukte und nach Verdrängung des

* Die Arbeit wurde in den Jahren 1938 und 1939 in dem damaligen analytischen Laboratorium der Universität Wien, Prof. Dr. *A. Franke*, ausgeführt, konnte jedoch nicht früher veröffentlicht werden.

[1] Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 3599 (1908).

[2] J. Amer. chem. Soc. **47**, 1990 (1925); Chem. Zbl. **1925 II**, 1669.

[3] *R. Dworzak* und *P. Pfifferling*, Mh. Chem. **48**, 251 (1927); **50**, 935 (1928).

[4] Vorläufige Mitteilung Biochem. Z. **276**, 383 (1935).

[5] Ber. dtsch chem. Ges. **63**, 874 (1930).

[6] *Betti* und *Pratesi*, Biochem. Z. **274**, 1 (1934).

[7] Dissertation *W. L. Thüry*, Wien.

Milchsäurealdehyds aus der Verbindung durch Acetaldehyd lediglich zu kleinsten Mengen eines optisch-aktiven Produktes.

Auch Versuche, durch phytochemische Reduktion der Verbindung zu einem optisch-aktiven Produkt zu gelangen, führten zu keinem Erfolg.[8]

Es erscheint in diesem Zusammenhang erwähnenswert, daß auch die mehrfachen, zum Teil recht langwierigen Versuche zur Spaltung des razemischen Glycerinaldehyds in seine optischen Antipoden zu keinen befriedigenden Ergebnissen führten. Dagegen gelang es *E. Baer* und *H. O. L. Fischer*[9] durch Sprengung des Moleküls von Diacetonmannit mit Bleitetraacetat zum *l*-Glycerinaldehyd zu gelangen.

Obwohl die erwähnten Versuche zur Spaltung des Milchsäurealdehyds mit (+)-(β-Oxynaphthyl)-benzylamin zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt hatten, wollten wir zuerst doch die Spaltung des *razem.* Aldehyds mit anderen Spaltungsmitteln nochmals versuchen. Da die Anzahl der bisher mit Erfolg durchgeführten Aldehydspaltungen nur klein ist und die demgemäß für diesen Zweck zur Auswahl stehenden Reagenzien nur wenige sind,[10] außerdem aber auch die bisherigen Spaltmitteln nicht viel Erfolg versprachen, suchten wir zuerst nach neuen Verbindungen, die für unseren Zweck geeignet sein könnten.

Wir versuchten festzustellen, ob sich Verbindungen des Aldehyds I vom Charakter der *Schiff*schen Basen gewinnen lassen, welche die für eine erfolgreiche Spaltung durch fraktionierte Kristallisation erforderlichen physikalischen Eigenschaften aufweisen. Zwei prinzipielle Möglichkeiten zur Verwendung der *Schiff*schen Basen schienen dabei gegeben:

1. Kondensation des Aldehyds mit der Aminogruppe einer optisch-inaktiven Aminosäure, Darstellung von Salzen dieses Kondensationsproduktes mit optisch-aktiven Basen, wie Brucin oder Strychnin, und Spaltung durch Kristallisation.

2. Kondensation des Aldehyds mit einer optisch-aktiven Aminosäure und direkte Spaltung der *Schiff*schen Base durch Kristallisation.

Während über die *Schiff*schen Basen der Aminosäuren mit Formaldehyd, begründet mit dem Auftreten dieser Verbindungen bei der Formoltitration, ziemlich ausführlich gearbeitet wurde, finden sich nur spärliche Literaturangaben über derartige Verbindungen der höheren

---

[8] *Eiji Ochiaki* und *Komei Migaki*, Biochem. Z. **282**, 293 (1935).

[9] Science (New York) **88**, 108 (1938); Chem. Zbl. **1938 II**, 3075.

[10] *Erlenmeyer* jun., Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 976 (1905). — *Neuberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 1194 (1903); **38**, 868 (1905). — *Votocek* und *Vesely*, Chem. Zbl. **1926 I**, 602. — *Hopper* und *Wilson*, J. chem. Soc. London **1928**, 2483. — *Sabetey*, C. R. Acad. Sci. Paris **190**, 1016 (1930). — *Betti*, Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 874 (1930). — *Wohl*, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2395 (1898); **47**, 3346 (1914). — *Betti*, Biochem. Z. **155**, 313 (1925).

aliphatischen Aldehyde und der Oxyaldehyde.[11] Wir haben daher zuerst als Modelle verschiedene solcher Verbindungen des Glykokolls und seiner anorganischen Salze mit verschiedenen Aldehyden dargestellt. Diese Verbindungen erwiesen sich schon bei den Vorversuchen wegen ihres schlechten Kristallisationsvermögens als ungeeignet für unseren Zweck. Auch die Verbindungen von im allgemeinen besser kristallisierenden Aminosäuren der aromatischen Reihe — als Modelle wurden die *Schiff*-schen Basen der Aminobenzoesäuren untersucht — erwiesen sich wohl erwartungsgemäß als besser kristallisierend; doch waren auch sie für eine langwierige fraktionierte Kristallisation ungeeignet. Diese Modellversuche wurden dann auf die Verbindungen der Hydrazinobenzoesäuren ausgedehnt, welche mit verschiedenen aliphatischen Oxoverbindungen gur kristallisierende Carboxyphenylhydrazone und entsprechende Salze bilden. Leider stellte sich auch hier heraus, daß bei Darstellung der Carboxyphenylhydrazone von aliphatischen Oxyaldehyden (Glycerinaldehyd als Modell) gut kristallisierende Verbindungen nicht erhalten werden konnten.

Nach diesen Erfahrungen wurde der Gedanke, den razemischen Aldehyd in die optischen Antipoden zu spalten, fallen gelassen und der prinzipiell andere Weg der Gewinnung der optisch-aktiven Verbindung aus optisch-aktivem Ausgangsmaterial beschritten.

Angeregt durch eine Arbeit von *E. W. Cook* und *R. T. Mayor*,[12] welche die bekannte *Rosenmund*-Reduktion[13] zur Darstellung von Aldehydoglucose durch Reduktion von Pentaacetylgluconsäurechlorid mit Erfolg verwendeten, versuchten wir den Milchsäurealdehyd durch Reduktion von Acetylmilchsäurechlorid (II) darzustellen, wobei daran gedacht war, bei günstigem Gelingen mit inaktivem Ausgangsmaterial den optisch-aktiven Aldehyd analog aus optisch-aktiver Milchsäure zu gewinnen.

Die anfangs gehegten Bedenken wegen der verseifenden Abspaltung der Acetylgruppe aus dem zu erwartenden Acetylmilchsäurealdehyd in Anbetracht der hohen Alkaliempfindlichkeit der Verbindung I[14] erwiesen sich überraschenderweise als unbegründet, da sich herausstellte, daß bei der Reduktion des Acetylmilchsäurechlorids gleichzeitig eine reduktive Abspaltung der Acetylgruppe in Form von Acetaldehyd stattfand; es wurde dadurch an Stelle des erwarteten Acetylmilchsäurealdehyds direkt der Milchsäurealdehyd erhalten, wobei die Reaktion offenbar im Sinne der folgenden Gleichungen verläuft:

[11] Literatur siehe experimenteller Teil.

[12] J. Amer. chem. Soc. **58**, 2410 (1936); vgl. Helv. chim. Acta **19**, 519 (1936).

[13] Ber. dtsch. chem. Ges. **51**, 585 (1918).

[14] Vgl. *R. Dworzak* und *W. Prodinger*, Mh. Chem. **50**, 946 (1928).

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CH\cdot COCl \\ O\cdot CO\cdot CH_3 \end{matrix} + 2\,H_2 \xrightarrow{Pd} CH_3\cdot CH\cdot CHO + CH_3\cdot CHO + HCl$$
$$\qquad\qquad\qquad

Lösung konnte also nicht vermieden werden, doch sind die auf diesem Wege erhaltenen Lösungen konzentrierter an Aldehyd und daher leichter aufzuarbeiten als die bei der Verseifung des Brompropionaldehydacetals anfallenden.

Der durch *Rosenmund*-Reduktion der Verbindung II erhaltene Aldehyd erwies sich als identisch mit dem nach der Methode von *Dworzak* und *Prodinger* gewonnenen.

Nachdem die Darstellung des *razem.* Milchsäurealdehyds durch die *Rosenmund*-Reduktion erfolgreich gelungen war, wiederholten wir die Versuche mit optisch-aktivem Material. Verwendet wurde eine von der Firma *Schuchardt*, Görlitz, gelieferte Milchsäure, die in 10%iger wäßriger Lösung eine Drehung von $[\alpha]_D^{25} = 0{,}60°$ ergab, was, verglichen mit den Angaben von *Jungfleisch* und *Godchort*,[19] die für optisch reine Milchsäure in 10%iger Lösung $[\alpha]_D = +3{,}82°$ (10,458 g Milchsäure in 100 ccm Wasser) angeben, einem Gehalt von 15,7% an aktiver Säure entspricht.

Das optisch-aktive Säurechlorid II wurde ganz analog dem inaktiven dargestellt.[20] Unser Produkt zeigte ohne Lösungsmittel eine Drehung von $-29{,}5°$ bei 19° C.[20]

Reduktion des optisch-aktiven Säurechlorids und Isolierung des optisch-aktiven Aldehyds wurden genau analog dem inaktiven Material ausgeführt. Die nach der Reduktion anfallenden Xylollösungen zeigten eine ziemlich beträchtliche, die wäßrigen Lösungen eine schwächere Linksdrehung des polarisierten Lichtes. Eine durch Einwaage von destilliertem Milchsäurealdehyd hergestellte Benzollösung ließ für unser Produkt ein $[\alpha]_D = -2{,}65°$ errechnen. Hierzu sei zum Vergleich erwähnt, daß *L. Thüry* als Ergebnis seiner in der Einleitung zitierten Spaltungsversuche aus der besten Fraktion einen I von $[\alpha]_D = +7{,}74°$ erhalten hatte.

Experimenteller Teil.

A. Modellversuche zur Spaltung des razemischen Milchsäurealdehyds in seine optisch-aktiven Komponenten.

1. *Schiffsche Basen aus Glykokoll und aliphatischen Aldehyden.*

Eine Reihe von Arbeiten beschäftigt sich mit den bei der Formoltitration entstehenden *Schiff*schen Basen[21–30] und *Balson* und *Lawson*[31] kommen zu

[19] C. R. Acad. Sci. Paris **140**, 720 (1905).

[20] *l*-(—)-Acetylmilchsäurechlorid war schon von *Bean*, *Kenyon* und *Philipps*, Chem. Zbl. **1936 II**, 611, dargestellt worden, *d*-(+)-Acetylmilchsäurechlorid von *Freudenberg* und *Markert*, Chem. Zbl. **1928 I**, 1521. Letztere fanden für ihr Produkt eine Drehung von +49°, ohne Angaben über den Grad der optischen Reinheit zu machen.

[21] *Franzen*, *Fellmer*, J. prakt. Chem. **95**, 310 (1917).

[22] *Bergmann*, *Jakobson* und *Schotte*, Chem. Zbl. **1924 I**, 296, 669.

em Ergebnis, daß alle primären Aminosäuren und Polypeptide mit bis zu die sekundären nur mit 1 Molekül Formaldehyd reagieren. Ob dabei witterionen, einfache Anionen oder beide nebeneinander entstehen, sei cht entschieden. Es geht aus diesen Arbeiten auch hervor, daß die Zuammensetzung der isolierten Verbindungen der Aminosäuren mit Formdehyd vom pH abhängig ist, bei dem die Verbindung gebildet wird. Es heint hier ein Zusammenhang mit der Polymerisation des Formaldehyds bestehen, welcher in saurer und neutraler Lösung hauptsächlich in der olymerisierten Form vorliegt, bei Ansteigen der OH-Ionenkonzentration doch depolymerisiert.

Auch bei den Verbindungen von höheren Aldehyden sind solche mit Mol Aldehyd auf 1 Mol Aminosäure dargestellt worden, jedoch konnten erbindungen von mehreren Molen Aldehyd auf ein Aminosäuremolekül icht erhalten werden. Wohl aber ließen sich Verbindungen von 1 Aldehyd it 2 Aminosäuren isolieren:

$$HOOC \cdot (CH_2)_x \cdot NH \cdot CH \cdot NH \cdot (CH_2)_x \cdot COOH$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad R$$

Um die Verbindungen auf ihre eventuelle Eignung für unseren Zweck rüfen zu können (die Verbindungen sind verhältnismäßig wenig berbeitet[32–39]), stellten wir einige *Schiff*sche Basen des Glykokoll und seiner alze mit Aldehyden her.

Aus Glykokoll (III) und dessen Neutralsalzen konnten unter verschieenen Versuchsbedingungen Reaktionsprodukte mit Aldehyden nicht erzalten werden. Nur die verhältnismäßig stark alkalisch reagierenden Calcium- nd Bariumsalze des III ergaben schon in der Kälte, leichter beim Erhitzen m Rohr, feste Massen als Reaktionsprodukte. Aus diesen Verbindungen onnten durch Übertreiben im Wasserdampfstrom unter Phosphorsäureusatz erhebliche Aldehydmengen wiedergewonnen werden, die jedoch in einen stöchiometrischen Zusammenhang mit der Verbindung gebracht erden konnten. Ebenso ergaben die Calcium- und Bariumbestimmungen er Verbindungen inkonstante Werte. Der Eintritt einer Reaktion ist sicht-

[23] *Löb*, Biochem. Z. **51**, 122 (1913).
[24] *H. Schiff*, Liebigs Ann. Chem. **319**, 63 (1901).
[25] *Tetuo Tomijama*. J. biol. Chemistry **111**, 51 (1935).
[26] *E. W. Balson* und *A. Lewson*, Biochemic. J. **30**, 1257 (1936).
[27] *Sörensen*, Biochem. Z. **7**, 45 (1882).
[28] *H. Schiff*, Liebigs Ann. Chem. **310**, 25 (1900); **319**, 287 (1901); **325**, 348 (1902).
[29] *Bergmann* und Mitarbeiter, Ber. dtsch. chem. Ges. **57**, 662 (1924); **54**, 1556 (1921); **52**, 124 (1919); **51**, 136 (1918); J. prakt. Chem. **95**, 299 (1917).
[30] *Levy*, J. biol. Chemistry **99**, 767 (1934); **105**, 157 (1935).
[31] Biochemic. J. **30**, 1257 (1936).
[32] *Bergmann*, *Eusslin* und *Zervas*, Chem. Zbl. **1925 II**, 810; **1926 I**, 3060.
[33] *Rosenmund* und *Dornsaft*, Ber. dtsch. chem. Ges. **52**, 1748 (1919).
[34] *Hale* und *Hoyt*, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2545 (1915).
[35] *E. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **34**, 437 (1901).
[36] *Irvine* und *Hynd*, J. chem. Soc. London **99**, 166 (1911).
[37] *O. Gerngroß* und *E. Zühlke*, Chem. Zbl. **1924 II**, 2029.
[38] *O. Gerngroß*, Chem. Zbl. **1921 II**, 239.
[39] *H. Scheibeler* und *P. Baumgarten*, Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 1358 (1922).

lich an eine gewisse Alkalität des Reaktionsmilieus gebunden, bei der mit empfindlicheren Aldehyden bereits starke Verharzung eintritt. Die gewonnenen Verbindungen ließen sich nicht unzersetzt umkristallisieren und waren in keiner Weise zu weiteren Versuchen einladend.

In nachstehender Tabelle sind die Versuche mit III kurz zusammengestellt.

Tabelle 1.

Aminosäure	Reaktionsmedium	Aldehyd	Art der Einwirkung	Ergebnis
Freies Glykokoll	Wäßrige Lösung	Acetaldehyd	Eindunsten	Keine Verbindung
Freies Glykokoll	”	Isobutyraldehyd	”	”
Freies Glykokoll	Ohne Lösungsmittel	”	”	”
Freies Glykokoll	”	”	Im Rohr auf 100° erhitzt	”
Cu-Salz des Glykokolls	Wäßrige Lösung	Acetaldehyd	Eindunsten	”
Zn-Salz des Glykokolls	Ohne Lösungsmittel	Isobutyraldehyd	Im Rohr auf 100° erhitzt	”
Mg-Salz des Glykokolls	”	”	”	”
Hg-Salz des Glykokolls	”	”	”	”
Ca-Salz des Glykokolls	”	”	”	Hg-Abscheidung Feste Masse
Ba-Salz des Glykokolls	”	”	”	”
”	”	n-Butyraldehyd	”	”

2. *Schiffsche Basen aus Anthranilsäure (IV).*

Einige Aldehydverbindungen der Anthranilsäure wurden als mehr oder weniger gut kristallisierend beschrieben.[40–46]

Wie unsere Versuche zeigten, gelingt es sowohl durch direkte Einwirkung von Isobutyraldehyd auf trockene IV als auch durch Reaktion beider Partner in warmer alkohol. Lösung und nachheriges Ausfällen mit wenig Wasser

[40] Chem. Zbl. **1902 II**, 315.
[41] *Heller* und *Fiesselmann*, Liebigs Ann. Chem. **324**, 122 (1902).
[42] *Bischoff* und *Reinfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 50 (1903).
[43] *Niementowski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 3898 (1902).
[44] *Mehner*, J. prakt. Chem. **63**, 258 (1901).
[45] *Niementowski* und *Orzechowski*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 2811 (1895).
[46] *Wheeler* und *Dickson*, J. Amer. chem. Soc. **30**, 140 (1908).

ir N-Isobutyliden-IV zu gelangen. Das Umkristallisieren dieser Verbin-ungen ist aus 80%igem Alkohol, ebenso wie auch aus anderen Lösungs-itteln wegen der geringen Temperaturabhängigkeit der Löslichkeit dieser erbindungen nur unter großen Substanzverlusten möglich. Die mikrosko-isch kleinen, rein gelben Kristalle schmolzen bei 200° unter beginnender ersetzung.

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. N 7,33. Gef. N 7,36.

Äquivalentgewicht: Ber. 191,0. Gef. 192,0, 191,7.

Die alkohol. Lösung der N-Isobutylidenanthranilsäure fluoresziert blau. ie Säure ist in Alkohol, Methanol, Chloroform leicht löslich, sehr schwer slich in Wasser. Ein Versuch, durch Anwendung eines Überschusses von IV genüber dem stöchiometrischen Verhältnis 1 : 1 zum Isobutyraldehyd zu nem Produkt der Zusammensetzung

$$HO_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot CH \cdot (CH \cdot (CH_3)_2) \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO_2H$$

u gelangen, hatte kein Ergebnis. Es wurde nur die oben beschriebene Ver-indung erhalten.

Durch Kochen von IV mit Glycerinaldehyd in 80%igem Alkohol und orsichtiges Verdünnen mit Wasser wurde eine Fällung erhalten; nach dem rocknen resultierte ein dunkelrotes, mikrokristallines Pulver, welches keine rauchbaren Analysenwerte lieferte. Es zeigte sich also, daß selbst in diesem alle, in welchem mit Isobutyraldehyd ein gut kristallisiertes Produkt er-alten wird — das allerdings wesentlich beständiger zu sein scheint als die ekannten Produkte mit Form-, Acet- und Propionaldehyd —, mit Oxy-ldehyden keine brauchbaren Verbindungen erhalten werden konnten.

3. *Schiffsche Basen aus 3-Aminobenzoesäure und 4-Aminobenzoesäure.*

Einige Verbindungen der 3- und 4-Aminobenzoesäuren mit aliphatischen ldehyden sind bekannt.[47–51] *Schiff* erhielt die Verbindungen durch Zufügen u einer 5- bis 8%igen 60°-warmen Lösung von 3-Aminobenzoesäure. Die on uns analog dargestellte N-Isobutyliden-3-aminobenzoesäure erwies sich ls identisch mit der von *Schiff* dargestellten Verbindung. Äquivalentgewicht-estimmung in alkohol. Lösung gegen Phenolphthalein:

$C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. 191,0. Gef. 194,0.

Beim Versetzen einer warmen wäßrigen Lösung von 4-Aminobenzoesäure it Isobutyraldehyd tritt eine milchige Trübung auf; beim Abkühlen scheidet ich ein öliger Kuchen ab, der nach längerem Stehen völlig erstarrt. Durch ösen in Alkohol, Verdünnen mit Wasser bis zur Trübung und Abkühlen onnte die Isobutyliden-4-aminobenzoesäure gereinigt werden.

Äquivalentgewicht: $C_{11}H_{13}O_2N$. Ber. 191,0. Gef. 195,0.

4. *Verdrängungsversuche.*

Neben dem Kristallisationsvermögen der zur Spaltung des razem. Aldehyds argestellten Verbindung ist auch die Möglichkeit, den Aldehyd nach der

[47] *Schiff*, Liebigs Ann. Chem. **210**, 114 (1881).
[48] *Houben* und *Arnold*, Ber. dtsch chem. Ges. **41**, 1573 (1908).
[49] *Wheeler* und *Jordan*, J. Amer. chem. Soc. **31**, 939 (1909).
[50] *Bischoff* und *Reinfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **36**, 52 (1903).
[51] *Houben*, *Arnold* und *Euler*, Chem. Zbl. **1905 I**, 941.

Spaltung glatt aus der Verbindung wiederzugewinnen, von ausschlaggebender Bedeutung. Mit Formaldehyd, der schon mehrfach zur Wiedergewinnung von Aldehyden aus deren Phenylhydrazonen bzw. Osazonen verwendet worden war,[52] konnten bei Anwendung für N-Isobutyliden-anthranilsäure durchsichtige Ergebnisse nicht erzielt werden; weder konnte Isobutyraldehyd wiedergewonnen werden — der sich wahrscheinlich mit dem Formaldehyd-überschuß weiter umsetzte —, noch war die Isolierung einer reinen N-Methylen-anthranilsäure möglich - wohl infolge der Polymerisation des Formaldehyds.

Dagegen gelang die Verdrängung mit Benzaldehyd, welche ebenfalls bereits analoge Anwendung gefunden hat,[53] sehr glatt:

20,5 g feingepulverte N-Isobutyliden-anthranilsäure wurden am Rückflußkühler unter Durchleiten eines schwachen Stickstoffstromes mit 25 g frisch destilliertem Benzaldehyd $^1/_2$ Stunde gekocht. Dann wurde am absteigenden Kühler — unter Beibehaltung des Schutzgasstromes — bis 95° abdestilliert, worauf die Temp. rasch bis zum Sdp. des Benzaldehyds anstieg.

Nach nochmaliger Destillation wurde die nunmehr von 59 bis 62° destillierende Substanz mit einem Tropfen Schwefelsäure versetzt. Es kristallisierte Para-isobutyraldehyd in langen Nadeln.

Der Hauptdestillationsrückstand wurde mit 107 ccm 1 n NaOH und 200 ccm Wasser versetzt, überschüssiger Benzaldehyd ausgeäthert, der Äther verjagt und mit 107 ccm 1 n HCl angesäuert. Die ausgefällte 2-Benzal-aminobenzoesäure erwies sich nach dem Umkristallisieren identisch mit dem bekannten Produkt.[54] Schmp. 128°.

Äquivalentgewicht: $C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. 225,0. Gef. 228,0.

5. *2-Carboxyphenylhydrazone.*

Mit 2-Hydrazinobenzoesäure wurden mit verschiedenen Oxoverbindungen als Modellsubstanzen gut kristallisierende 2-Carboxyphenylhydrazone erhalten, über die an anderer Stelle berichtet wird. Auch die Versuche zur Wiedergewinnung der Aldehyde aus den Hydrazonen verliefen günstig. Es erwies sich jedoch auch hier, daß die entsprechende Verbindung von Oxyaldehyden — Glycerinaldehyd-2-carboxyphenylhydrazon als Modell — für den beabsichtigten Zweck zu schlecht kristallisiert.

B. Versuche zur *Rosenmund*-Reduktion von Acetylmilchsäurechlorid (Razemat).

6. *Vorversuche zur Reduktion in Benzol.*

5,5 g razem. Acetylmilchsäurechlorid (V), nach der Vorschrift von *Anschütz* und *Bertram* hergestellt,[55] wurden in 30 ccm über Natrium getrocknetem thiophenfreiem Benzol gelöst, 1 g 25%iger Palladium-Bariumsulfatträger-Katalysator zugegeben und 6 Stunden durch die siedende Lösung Wasserstoff geleitet. Der Trägerkatalysator war nach der in „*Gattermann-*

[52] *Ruff* und *Ollendorff*, Ber. dtsch. chem. Ges. **32**, 3234 (1899).

[53] *Herzfeld*, Ber. dtsch. chem. Ges. **28**, 442 (1895); Liebigs Ann. Chem. **288**, 144 (1895).

[54] *Ekeley*, J. Amer. chem. Soc. **34**, 162 (1912). — *Wolf*, Chem. Zbl. **1905 I**, 316.

[55] Ber. dtsch. chem. Ges. **37**, 3972 (1904). — Vgl. *Anger*, C. R. Acad. Sci. Paris **140**, 938 (1905).

Vieland, Die Praxis des organischen Chemikers" angegebenen Vorschrift ergestellt worden.

Es wurden nur ganz geringe Mengen Chlorwasserstoff entwickelt.

7. *Versuche in Toluol.*

a) 7 g V wurden in 40 ccm reinstem, über Natrium getrocknetem Toluol elöst und in die Lösung 1 g feingepulverter Palladium-Bariumsulfatträger-atalysator eingetragen. Durch die am Rückflußkühler siedende Lösung urde Wasserstoff bis nahezu zum Aufhören der HCl-Entwicklung geleitet 20 Stunden).

Der Katalysator wurde abfiltriert, ein Teil der Lösung mit 50%igem lkohol ausgeschüttelt, der alkohol. Extrakt mit etwas p-Nitrophenylhydrazin Eisessig und Natriumacetat versetzt und im Eisschrank stehen gelassen. ach 2 Tagen wurden die ausgeschiedenen, orange gefärbten Kristalle ab-esaugt und aus verd. Alkohol umkristallisiert, wobei sie merklich heller urden. Schmp. nach 2maligem Umkristallisieren 125°.[56]

$C_9H_{11}O_3N_3$. Ber. N 20,09. Gef. N 20,52, 20,59.

Der zweite Teil der Toluollösung wurde bei 9 mm fraktioniert. Nach em Abdestillieren des Toluols gingen bei 124,5 bis 125° einige Tropfen ner öligen Substanz über, welche *Fehling*sche Lösung schon in der Kälte ark reduzierte. Ein Teil des Destillats wurde in Eisessig mit p-Nitrophenyl-ydrazin versetzt, mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und längere eit am siedenden Wasserbad erwärmt. Rote Krist. nach dem Umkristalli-eren aus Essigester. Schmp. 290° (Zers.). (p-Nitrophenylosazon des Milch-äurealdehyds bzw. Acetols[57].)

$C_{15}H_{14}O_4N_6$. Ber. N 24,56. Gef. N 24,50, 24,97.

b) 24 g V in 75 ccm Toluol reduziert wie oben mit 1 g Katalysator 40 Stunden). Die vom Katalysator abfiltrierte Toluollösung bei 9 mm estilliert. Vorlauf bis 110°. Fraktion I (110 bis 121°) und II (121 bis 150°) educierten *Fehling*sche Lösung schon in der Kälte, enthielten jedoch Milch-äure (57 bzw. 39%). Die beiden Fraktionen wurden vereinigt, neutralisiert nd mit Natriumsulfat bis zur Bildung eines festen Kuchens versetzt. Der epulverte Kristallkuchen wurde im *Soxleth*-Extraktor 10 Stunden mit ther extrahiert, Äther abgedampft, Rückstand bei 9 mm destilliert. Im ligen Destillat wurde nach der Reduktionsmethode[58] ein Milchsäurealdehyd-ehalt von 58% festgestellt. Rest Wasser. p-Nitrophenylosazon Schmp. 290° Zers.).

Zu Vergleichszwecken wurde eine kleine Menge Milchsäurealdehyd durch erseifung von Brompropionaldehyd-diäthylacetal[59] dargestellt. Das daraus ergestellte p-Nitrophenylosazon, Schmp. 290° (Zers.), ergab bei Misch-chmelzpunktsbestimmung mit den beiden erhaltenen Osazonen keine epression.

---

[56] *H. O. L. Fischer*, Ber. dtsch. chem. Ges. **60**, 484 (1927). — Vgl. *R. Dworzak* und *W. Prodinger*, Mh. Chem. **50**, 946 (1928).

[57] *Levene* und *Walti*, J. biol. Chemistry **68**, 415 (1926); Chem. Zbl. **1926 II**, 126.

[58] *R. Dworzak* und *W. Prodinger*, Mh. Chem. **50**, 944 (1928).

[59] Vgl. Fußnote 3.

c) 12 g V in siedendem Toluol reduziert wie oben (35 Stunden). Die filtrierte Lösung wurde im Vak. destilliert. Mit der bis 50° überdestillierenden Hauptmenge des Toluols gingen wesentliche Teile des gebildeten Aldehyds mit über, wie man aus dem starken Reduktionsvermögen des Destillats ersehen konnte. Daher wurde das Destillat mehrmals mit kleinen Portionen Wasser ausgeschüttelt, die wäßrige Schicht mit wasserfreiem Natriumsulfat bis zur Bildung eines festen Kuchens versetzt: Kristallkuchen gepulvert und mit Äther extrahiert. Bei Vakuumdestillation (9 mm) wurde zwischen 80 bis 110° ein wasserhelles, dickes Öl erhalten, welches nach längerem Stehen kristallisierte. Gehaltsbestimmung mit *Fehling*scher Lösung (1 g CuO entspricht 0,488 g Milchsäurealdehyd[60]):

0,0826 g Substanz ergaben 0,1687 g CuO, entsprechend 0,0823 g Milchsäurealdehyd.

0,0547 g Substanz ergaben 0,1098 g CuO, entsprechend 0,0536 g Milchsäurealdehyd.

Aus den Ergebnissen der Reduktionsbestimmungen ist ersichtlich, daß der gewonnene Milchsäurealdehyd weitgehend rein war.

Der nach dem Abdestillieren des Toluols verbliebene Rückstand ergab zwischen 100 bis 125° noch weitere Milchsäurealdehyd enthaltende Fraktionen, die jedoch wieder Milchsäure enthielten und wie sub b geschildert aufgearbeitet wurden.

Aus diesen Vorversuchen konnten folgende Schlüsse gezogen werden: Die Milchsäurebildung ist auf mangelhafte Trocknung des (aus einer Stahlflasche entnommenen Elektrolyt-) Wasserstoffs zurückzuführen. Der Milchsäurealdehyd kann nicht durch Destillation vom Lösungsmittel abgetrennt werden, da er mit ihm (Toluol) flüchtig ist. Die lange Reaktionsdauer läßt einen wirksameren Katalysator (und eine höhere Reaktionstemp.) wünschenswert erscheinen.

d) *Endgültige Versuchsanordnung.* Bei allen nunmehr folgenden Reduktionsversuchen wurde der Wasserstoff in 2 Waschflaschen mit Kaliumpermanganatlösung gereinigt, in 2 Intensivwaschflaschen *(Schott)* mit konz. Schwefelsäure vorgetrocknet und dann über je 40 ccm langen Schichten von gekörntem Magnesiumperchlorat und Phosphorpentoxyd scharf getrocknet. Als Reaktionsgefäß wurde ein Schliffrundkolben mit aufgesetztem Zwischenstück mit weitem Einleiterohr und Rückflußkühler verwendet. An den Kühler schlossen sich als Feuchtigkeitsabschluß Rohre mit Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd und nochmals Chlorcalcium und ein Auffanggefäß für den entwickelten Chlorwasserstoff.

Nach verschiedenen weiteren Versuchen mit Pd-Trägerkatalysatoren erwies sich ein nach den Angaben von *Zelinsky-Borisoff*[61] hergestellter Pd-Katalysator auf Asbest („Mikroasbest") als besonders wirksam.

Bei Anwendung dieses Katalysators konnten mit Xylol als Lösungsmittel die Temp. auf 130 bis 134° (im Heizbad gemessen) gehalten werden und dabei eine befriedigende Reaktionsgeschwindigkeit erzielt werden.

[60] Vgl. Fußnote 58.

[61] Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 150 (1902).

as Fortschreiten der Reduktion wurde durch Titration des gebildeten hlorwasserstoffes beobachtet.

Nachstehend sei ein Versuch beschrieben, der in drei Teilansätzen usgeführt wurde, die nach der Reduktion gemeinsam aufgearbeitet urden:

Tabelle 2.

rsuch	Menge des V g	Xylol ccm	Katalysator g	Zeit und Temp.	HCl entspr. ccm n/1 NaOH	Berechnete Menge ccm HCl
A	29,5	60	4 × 0,25	8h, 50°	32,5	
				8h, 130—135°	79,9	
				8h, 130—135°	43,0	
				8h, 130—135°	39,5	
				Zusammen	194,9	196,5
B	25,0	60	4 × 0,25	24h, 130—135°	160,35	166
C	13,0	60	4 × 0,20			

Nach Beendigung der Chlorwasserstoffentwicklung wurde jeweils om Katalysator abfiltriert und mit je 40 ccm Xylol nachgewaschen. Die leicht gelblichen Xylollösungen wurden je viermal mit je 25 ccm Wasser ausgeschüttelt, aus der wäßrigen Lösung Xylolreste durch einmaliges Ausschütteln mit wenig Äther entfernt. Die wäßrigen Extrakte urden auf je 100 ccm aufgefüllt. Reduktionsbestimmung mit je 5 ccm Lösung:

A ergab 0,3488 g CuO, entsprechend 3,4040 g Milchsäurealdehyd,
B ergab 0,3162 g CuO, entsprechend 3,086 g Milchsäurealdehyd.
C ergab 0,4299 g CuO, entsprechend 4,196 g Milchsäurealdehyd.

Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, daß in der verdünnteren Lösung C die Ausbeute am besten war (66,6% d. Th.); diese Feststellung konnte durch wiederholte Beobachtungen erhärtet werden.

Die wäßrige Lösung der drei Teilversuche (zusammen 10,15 g Milchsäurealdehyd in 285 ccm) wurde mit $NaHCO_3$ neutralisiert, mit entwässertem Natriumsulfat zu einem Kuchen verarbeitet, gepulvert und extrahiert. Nach Verjagen des Äthers und 2maliger Destillation im Vak. bei 70 bis 105° wurden 6,2 g Milchsäurealdehyd erhalten (60,7% des in der wäßrigen Lösung enthaltenen Aldehyds), welcher nach kurzem Stehen kristallisierte.

$C_3H_6O_2$. Ber. C 48,65, H 8,1. Gef. C 48,4, H 7,95.[62]

Der bei der Reduktion des V gebildete Acetaldehyd wurde mit fuchsinschwefeliger Säure und durch Reduktion von ammoniakal. Silbernitratlösung qualitativ nachgewiesen, durch Titration quantitativ bestimmt.

[62] Durchgeführt von Herrn *Blümel*.

C. *Rosenmund*-Reduktion von optisch-aktivem Acetylmilchsäurechlorid (VI).

Zur Darstellung des VI wurde eine Milchsäure der Firma *Schuchardt* verwendet, die zur völligen Entwässerung im Hochvak. destilliert wurde und anschließend vollständig kristallisierte.

Gefunden $[\alpha]_D^{25} = 0{,}60$ (in 10%iger Lösung). Das entspricht 15,7% des in wäßriger Lösung bekannten Höchstwertes von $[\alpha]_D^{15} = -3{,}82°$ (10,458 g in 100 Wasser).[63]

Eine weitere Anreicherung des Ausgangsmateriales an optisch-aktiver Säure war nicht möglich, da die dazu notwendigen großen Brucinmengen nicht zur Verfügung standen.

Acetylmilchsaurechlorid (VI) nach 2maliger Destillation Sdp. 56 bis 57° (11 mm). Drehung im 1-dm-Rohr ohne Lösungsmittel: $\alpha_D = -29{,}5°$.

Freudenberg und *Markert*[64] hatten ein VI von $\alpha_D = +49{,}0°$ dargestellt. *C. N. Beans, Keegan* und *Philipps*[65] stellten VI her, ohne einen Drehwert anzugeben.

Eine in 22.7%iger Xylollösung durchgeführte Drehungsbestimmung ergab im 1-dm-Rohr eine Drehung von $\alpha_D = -2{,}36°$, dem entspricht $[\alpha]_D = -10{,}4°$.

Tabelle 3.

Versuch	Menge VI g	ccm Xylol	Menge Katalysator g	HCl entspricht ccm n/1 NaOH	Zeit	Theor. Menge ccm n/1 NaOH
D	17,7	60	3 × 0,25	117,75	24h	117,88
E	15,5	60	3 × 0,25	99,25	24h	103,23
F	23,2	60	3 × 0,25	154,4	28h	155,17

Drehung der Xylollösungen nach Reduktion:

E: $\alpha_D = -1.76°$ (19° C),

F: $\alpha_D = -4{,}41°$ (20° C).

Die Weiterverarbeitung der Xylollösungen erfolgte wie oben beim inaktiven Material beschrieben.

5 ccm der wäßrigen Lösung (100 ccm) ergaben:

D: 0,3644 g CuO, entsprechend 3,556 g Milchsäurealdehyd/100 ccm,

E: 0,2932 g CuO, entsprechend 2,862 g Milchsäurealdehyd/100 ccm,

F: 0,5426 g CuO, entsprechend 5,298 g Milchsäurealdehyd/100 ccm.

Drehvermögen der wäßrigen Lösungen im 1-dm-Rohr:

D: $\alpha_D = -0{,}176°$; $[\alpha]_D = -4{,}93°$,

B: $\alpha_D = -0{,}445°$; $[\alpha]_D = -7{,}7°$.

Die wäßrigen Lösungen wurden vereinigt und wie üblich aufgearbeitet. Der zwischen 82 bis 110° destillierende optisch-aktive Milchsäurealdehyd kristallisierte nach kurzem Stehen. 1,316 g wurden in 25 ccm Benzol gelöst.

[63] *Jungfleisch* und *Godchort*, C. R. Acad. Sci. Paris **140**, 720 (1905).
[64] Chem. Zbl. **1928 I**, 1521.
[65] Chem. Zbl. **1936 II**, 611.

Drehung im 2-dm-Rohr bei 26° $\alpha_D = -0{,}28°$. Daraus errechnet sich ein $[\alpha]_D^{26} = -2{,}65°$ für den von uns erhaltenen optisch-aktiven Milchsäurealdehyd.

Zusammenfassung.

Im ersten Teil der Arbeit wurden verschiedene Modellversuche für eine Spaltung des *razem.* Milchsäurealdehyds in seine optischen Antipoden unternommen. Die zu diesem Zweck dargestellten *Schiff*schen Basen verschiedener Aldehyde mit Glykokoll und den Aminobenzoesäuren erwiesen sich wegen ihres schlechten Kristallisationsvermögens als ungeeignet. Auch die mit Hydrazinobenzoesäure erhaltenen Carboxyphenylhydrazone, obwohl als Verbindungen verschiedener aliphatischer Oxoverbindungen gut kristallisiert, erwiesen sich bei Anwendung auf Oxyaldehyde als nicht brauchbar.

Die Wiedergewinnung der Aldehyde aus den *Schiff*schen Basen durch Verdrängung gelang glatt.

Für die Spaltung war beabsichtigt, Salze der *Schiff*schen Verbindungen des Milchsäurealdehyds mit Aminosäuren, mit optisch-aktiven Basen durch Kristallisation zu spalten. Diese Absicht mußte nach Feststellung des schlechten Kristallisationsvermögens der Verbindungen fallen gelassen werden.

Im zweiten Teil der Arbeit wurde der Versuch unternommen, Milchsäurealdehyd durch *Rosenmund*-Reduktion von Acetylmilchsäurechlorid zu erhalten. Die Reduktion gelang in Xylollösung bei Anwendung eines Palladium-Asbestträger-Katalysators bei Einhaltung einer Badtemperatur von 130 bis 135° mit befriedigender Ausbeute. Die Acetylgruppe wird bei der Reduktion in Form von Acetaldehyd abgespalten. Zur Isolierung des Milchsäurealdehyds aus der Reduktionslösung mußte der verlustreiche Umweg über die wäßrige Lösung beibehalten werden, da eine direkte Abtrennung durch Destillation infolge der hohen Flüchtigkeit des Aldehyds mit dem Lösungsmittel nicht möglich war. Jedoch war der gewonnene Aldehyd so rein, daß er sehr rasch vollständig kristallisierte.

Bei Anwendung einer optisch-aktiven Milchsäure mit einem $[\alpha]_D^{25} = 0{,}60°$ (in 10%iger Lösung) als Ausgangsmaterial wurde ein Acetylmilchsäurechlorid mit einem $\alpha_D = -29{,}5°$ (ohne Lösungsmittel) erhalten, welches nach *Rosenmund*-Reduktion einen kristallisierten Milchsäurealdehyd von $[\alpha]_D^{26} = -2{,}65°$ ergab. Die Darstellung einer optisch reinen Milchsäure als Ausgangsmaterial und damit die Darstellung eines optisch reinen Milchsäurealdehyds war mangels Chemikalien zur Spaltung der Milchsäure nicht möglich.

Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15.

II. Mitteilung:[1] Halbwertstufen und Salzfehler der Indikatoren.

Von

N. Konopik und **O. Leberl.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Nov. 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dez. 1948.)

I. Halbwertstufe.

Der Mangel an Indikatoren mit gutem Farbumschlag im stark alkalischen Gebiet (pH $>$ 10) und außerdem mit genügender Resistenz gegen Alkalisulfidlösungen führte zur Auffindung von sieben verschiedenen Indikatoren, die im pH-Bereich 10 bis 15 die geforderten Ansprüche erfüllen.[1]

In enger Anlehnung an die klassischen Arbeiten von *Thiel* und Mitarbeitern[2] wurden nun *Halbwertstufen und Salzfehler unserer Indikatoren* bestimmt. Exakt konnte dies allerdings nur an jenen Indikatoren durchgeführt werden, deren Umschlagsbereich noch im Puffergebiet des Gemisches NaOH-Glycin, das heißt unter pH = 13 liegt (es sind dies die Farbstoffe 247, 248, 567, 245; Namen und Formeln siehe I. Mitteilung); für die restlichen drei: 531, 617, 1015, lassen sich die Halbwertstufen nur *angenähert* aus den Isochromaten (siehe I. Mitteilung, Abb. 5) ermitteln.

Während die *Isochromaten* die Abhängigkeit der *Extinktion* von der *Säurestufe* bei *konstanter Wellenlänge* wiedergeben (in Tabelle 1 die senkrechten Kolonnen), stellen die *Isobathmen* die Abhängigkeit der *Extinktion* von der *Wellenlänge* bei *konstantem* pH dar (in Tabelle 1 die

[1] *N. Konopik* und *O. Leberl*, Mh. Chem. **79**, 586 (1948).

[2] *A. Thiel, A. Dassler* und *F. Wülfken*, Fortschr. Chem., Physik, physik. Chem. **18**, H. 3 (1924).

waagrechten Kolonnen). Im Gegensatz zu *Thiel* verwenden wir nicht die unhandlich großen Werte für den molaren Extinktionskoeffizienten ε, sondern die Extinktionen selbst:

$$E = \log \frac{I_o}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d \quad (c = 8 \text{ bis } 9 \cdot 10^{-3} \text{ Gew.-\%}, \; d = 2 \text{ cm}). \quad (1)$$

Die Gültigkeit von (1) wurde von uns an den Indikatoren 248, 567 und 245 in dem verwendeten Konzentrationsbereich ausdrücklich überprüft und bestätigt gefunden.

Für die exakte Ermittlung wurden zunächst mit dem schon in der I. Mitteilung beschriebenen Zeiß-Ikon-Spektralphotometer Isobathmen bei *verschiedenem* pH aufgenommen. Befindet man sich noch im Umschlagsbereich des Indikators, so schneiden sich alle Isobathmen im sogenannten *isosbestischen Punkt* mit den Koordinaten E_i und λ_i (siehe Abb. 1 a bis d); an diesem Punkt ist für alle (bei verschiedenem pH gemessenen) Isobathmen die Extinktion bei einer bestimmten Wellenlänge gleich. Isobathmen, die nicht mehr durch den isosbestischen Punkt gehen (siehe Abb. 1 a bis c, Isobathme pH = 13), scheiden für die weitere Berechnung aus.

Die Extinktion der *sauren* Grenzkurve sei E_s, die der *alkalischen* E_b; für die Extinktion E_x irgendeiner Lösung im Umschlagsbereich ergibt sich aus der Isochromatengleichung

$$E_x = \alpha E_s + (1 - \alpha) E_b, \quad (2)$$

wobei α den Umschlagsgrad (in Mol-Bruchteilen der sauren Form) bedeutet. Durch Umformen errechnet er sich zu

$$\alpha = \frac{E_x - E_b}{E_s - E_b} = \frac{\delta E}{\Delta E} \quad (3)$$

und damit

$$E_x = \alpha \Delta E + E_b. \quad (2a)$$

Am isosbestischen Punkt ist $\Delta E = 0$ und $E_x = E_b = \text{konst}$. Außerhalb dieses Punktes muß (2) theoretisch zu identischen Werten für α führen. Somit ist α für möglichst viele Punkte einer Isobathme zu berechnen und das Mittel zu bilden. Zur Berechnung der Halbwertstufe $pH_{1/2}$ aus den so erhaltenen Umschlagsgraden α logarithmiert man die Beziehung:

$$\frac{\alpha}{1-\alpha} = \frac{K}{[H^+]}; \text{ mit } \alpha/(1-\alpha) \equiv \varphi \quad (4)$$

erhält man:

$$\log \varphi = \log K - \log [H^+] = pH - pK. \quad (5)$$

Für $\varphi = 1$, $\log \varphi = 0$, ist $pK = pH = pH_{1/2}$ und

$$\log \varphi = (pH - pH_{1/2}) = \Delta pH. \quad (6)$$

Tabelle 1. Extinktion E in Abhängigkeit von Wellenlänge und pH.
λ in mμ.

Indikator	pH	680	660	640	620	600	580	560	540	520	500	480	460	440	420	400
	7,0	0,50	0,60	1,00	1,70	2,50	2,85	2,70	2,20	1,65	1,05	0,60	0,10	—	—	—
	10,1	0,45	0,55	0,95	1,55	2,30	2,70	2,60	2,10	1,65	1,30	1,00	0,70	0,50	0,30	0,15
247	11,25	—	—	—	0,80	1,20	1,70	1,80	1,75	1,65	1,40	1,25	1,15	0,90	0,70	0,50
	11,5	—	—	—	0,60	0,85	1,20	1,45	1,65	1,65	1,55	1,35	1,25	1,10	0,80	—
	12,2	—	—	—	—	—	0,40	0,80	1,30	1,65	1,80	1,65	1,45	1,25	1,00	0,60
	7,0	0,70	1,00	1,40	2,00	2,70	3,10	2,75	2,20	1,50	0,90	0,40	—	—	—	—
	10,1	0,65	0,90	1,30	1,80	2,50	2,95	2,65	2,15	1,55	—	—	—	—	—	—
248	11,25	0,45	0,60	0,80	1,20	1,60	2,00	2,10	1,95	1,80	1,65	1,35	1,25	1,00	0,75	—
	11,5	—	—	0,55	0,80	1,30	1,70	1,85	1,85	1,80	1,70	1,40	—	—	—	—
	12,2	—	—	—	—	0,40	0,80	1,15	1,55	2,00	2,10	1,90	1,60	1,30	0,95	—
	7,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,40	1,00	1,63	2,15	2,60
	11,25	—	—	—	—	—	0,40	0,80	1,00	1,10	1,15	1,25	1,40	1,63	—	—
567	11,5	—	—	—	0,20	—	—	1,20	1,35	1,50	1,65	1,80	1,85	1,63	1,60	—
	12,46	—	—	—	—	0,95	1,50	2,20	2,85	3,10	2,80	2,35	2,00	1,63	1,30	—
	12,88	—	—	—	0,50	1,20	1,85	2,75	3,60	—	3,65	2,85	2,20	1,63	1,15	0,75
	7,0	0,90	1,10	1,50	1,90	2,35	3,20	—	—	—	2,55	1,75	1,40	1,15	0,85	0,60
	11,25	0,75	1,00	1,35	1,75	2,25	3,00	—	—	—	2,45	1,85	1,50	1,25	0,95	0,75
245	12,04	—	—	—	0,85	1,45	2,05	2,10	2,45	2,45	2,30	2,00	1,80	1,70	—	—
	12,46	—	—	—	—	1,15	1,45	1,75	2,05	2,20	2,15	2,10	2,00	—	—	—
	13,0	—	—	—	—	0,50	0,80	—	—	—	2,05	2,25	2,20	2,00	1,75	1,50

Umschlagsgrade α (%) in Abhängigkeit von Wellenlänge und pH.
λ in mμ.

Indikator	pH	680	660	640	620	600	580	560	540	520	500	480	460	440	420	α_{Mittel}
	10,1	90	92	95	91	92	94	95	89	—	—	—	—	—	—	92
247	11,25	—	—	—	47	48	53	53	50	—	53	—	—	—	—	51
	11,5	—	—	—	35	34	33	34	39	—	33	—	—	—	—	35
	10,1	93	90	93	90	91	93	94	92	90	—	—	—	—	—	92
248	11,25	64	60	57	60	52	52	59	62	—	—	—	—	—	—	58
	11,5	—	—	39	40	39	39	44	46	40	33	33	—	—	—	39
	11,25	—	—	—	—	—	78	71	72	—	69	65	67	—	—	70
567	11,5	—	—	—	60	—	—	56	63	—	55	—	—	—	—	59
	12,46	—	—	—	—	21	19	20	21	—	23	20	17	—	—	20
	11,25	—	91	90	92	95	92	—	—	—	—	—	88	88	89	91
245	12,04	—	—	—	—	51	52	—	—	—	50	50	50	—	—	51
	12,46	—	—	—	—	35	27	—	—	—	—	30	25	—	—	29

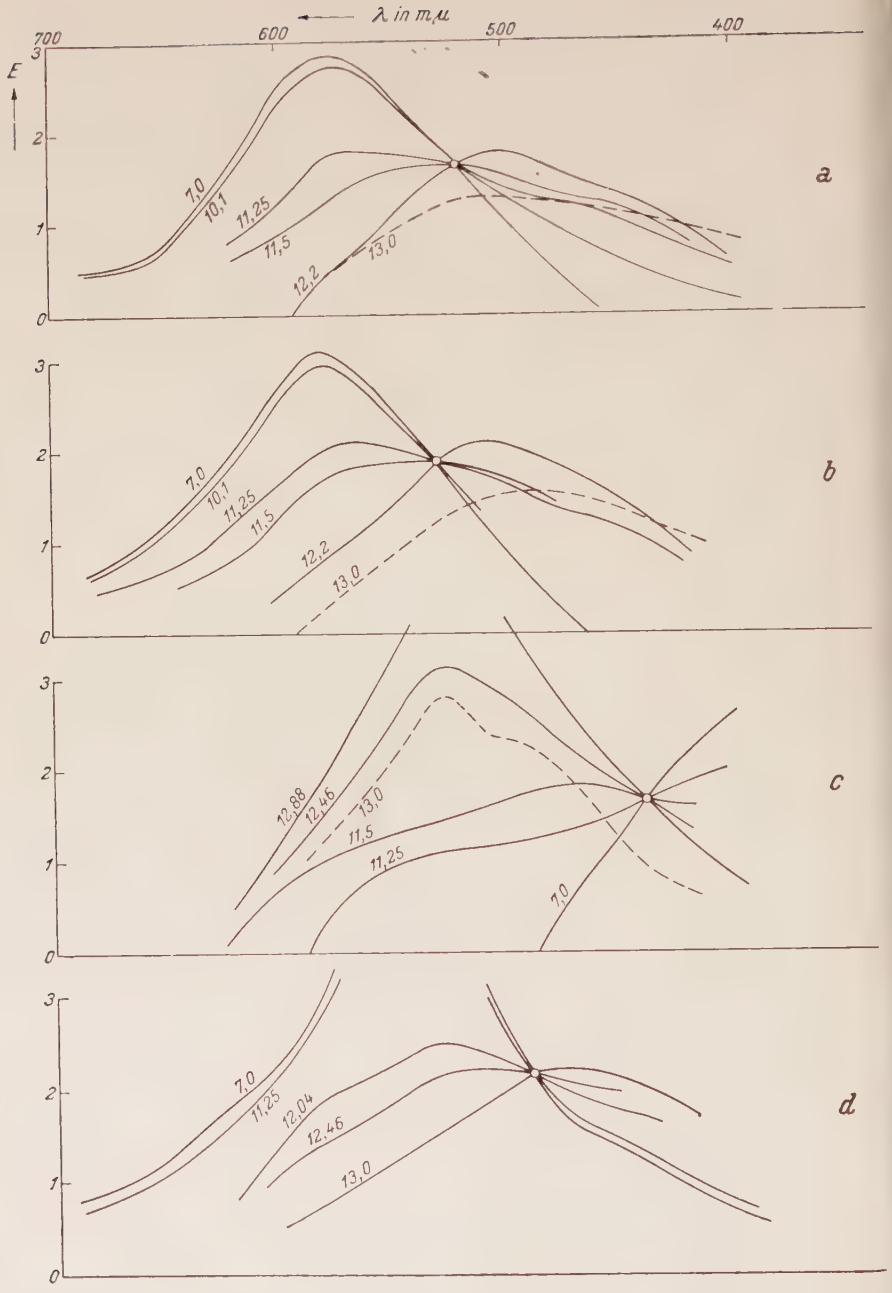


Abb. 1. Absorptionskurven in Abhängigkeit vom pH.

Isosbestische Punkte:	Indikator	E_i	λ_i in mμ
a)	247	1,65	520
b)	248	1,85	530
c)	567	1,65	440
d)	245	2,15	492

Der Umschlagsgrad α ist aber

$$\alpha = \varphi/(1+\varphi) = \frac{\text{Num}\cdot\Delta\text{pH}}{1+\text{Num}\cdot\Delta\text{pH}} = f(\Delta\text{pH}) \qquad (7)$$

und demnach bestimmt durch die Stufendifferenz ΔpH, um welche die Säurestufe der Lösung sich von der Halbwertstufe unterscheidet. Trägt man α gegen ΔpH in einem Koordinatensystem auf, so erhält man die normale Dissoziationskurve, die hier identisch mit der Charakteristik eines einwertigen Indikators ist. *Thiel* hat α als Funktion von ΔpH im Bereich ΔpH -3 bis $+3$ in Stufen von 0,01 berechnet.[3] Die sich hieraus ergebenden Korrekturen wurden von uns zur Ermittlung von $pH_{1/2}$ verwendet.

In Abb. 1 a bis d sind die Grenzkurven sowie je zwei Isobathmen des Umschlagsintervalls für die vier genannten Indikatoren wiedergegeben; das dazu nötige Zahlenmaterial liefert Tabelle 1, oben. In Tabelle 1, unten, befinden sich die nach (3) berechneten Umschlagsgrade α; rechts stehen die (nach Weglassen der *stark* streuenden Werte) *gemittelten α-Werte.*

Tabelle 2 enthält die mit α_{Mittel} und der *Thiel*schen Korrektur errechneten Werte $pH_{1/2}$, wobei rechts wieder die Mittelwerte zu finden sind.

Tabelle 2. Halbwertstufen aus α_{Mittel}.

Indikator	pH	α_{Mittel}	Korrektur	$pH_{1/2}$	$pH_{1/2\text{Mittel}}$
	10,1	92	+ 1,07	11,17	
247	11,25	51	+ 0,01	11,26	11,22
	11,5	35	— 0,27	11,23	
	10,1	92	+ 1,05	11,15	
248	11,25	58	+ 0,15	11,4	11,29
	11,5	39	— 0,19	11,31	
	11,25	70	+ 0,38	11,63	
567	11,5	59	+ 0,15	11,65	11,71
	12,46	20	— 0,60	11,86	
	11,25	91	+ 0,99	12,24	
245	12,04	51	+ 0,01	12,05	12,12
	12,46	29	— 0,38	12,08	

II. Salzfehler.

Unter Salzfehler versteht man ganz allgemein den Einfluß, den ein Gehalt an eigenen oder fremden Ionen auf die Lichtabsorption bzw. die Halbwertstufe eines Indikators ausübt; im weiteren Sinne tritt die Frage nach dem Salzfehler immer auf, wenn es sich um die pH-Messung

[3] *A. Thiel*, Z. anorg. allg Chem. **135**, 1 (1924).

von nicht mehr sehr verdünnten Lösungen handelt; dieser Einfluß ist im folgenden untersucht worden.

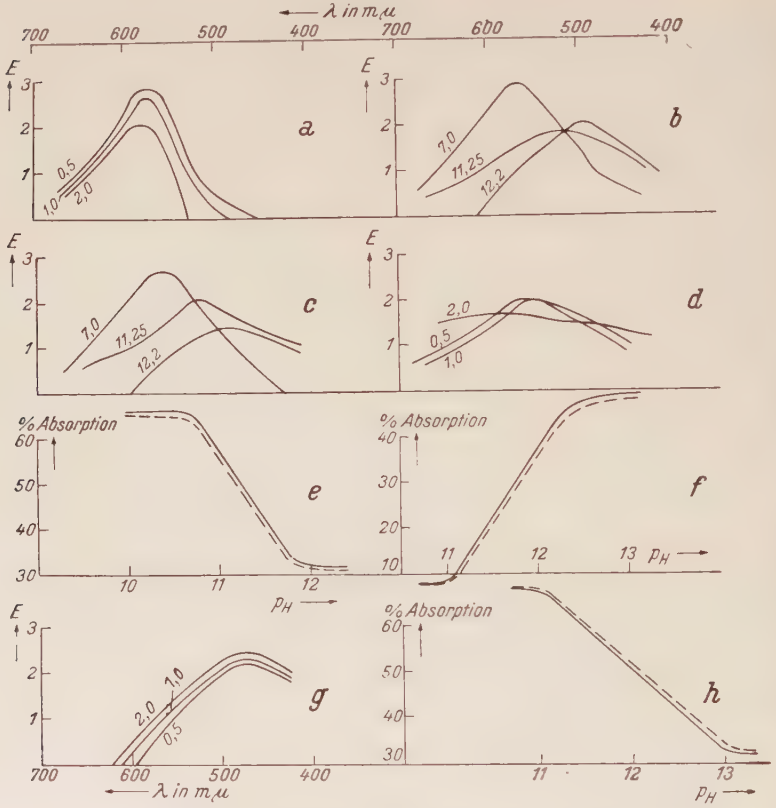


Abb. 2. Absorptionskurven in Abhängigkeit vom Salzzusatz.

	Indikator	pH	Norm. des NaCl
a)	247	7 — —	0,5 1 2
b)	247	7 11,25 12,2	0,5 — —
c)	247	7 11,25 12,2	— 1 —
d)	248	— 11,25 —	0,5 1 2
e)	248	Eichkurve: —— bei Salzzus.: -----	
f)	567	Eichkurve: —— bei Salzzus.: -----	
g)	245	13,0	0,5 1 2
h)	245	Eichkurve: —— bei Salzzus.: -----	

Zu seiner Ermittlung wurde wieder der unter I beschriebene Weg eingeschlagen mit dem Unterschied, daß zusätzlich die einzelnen Isobathmen bei verschiedenem Salzgehalt aufgenommen wurden. Als Salz wurde NaCl verwendet (Versuche mit Na_2SO_4, um den Einfluß der

Wertigkeit zu erfahren, gaben gegenüber NaCl praktisch keinen Unterschied, so daß auf weitere Messungen verzichtet wurde).

Da der Einfluß des Salzzusatzes auf die vier Indikatoren verschieden ist und man ohne seine nähere Kenntnis bei pH-Messungen zu völlig falschen Resultaten kommen kann, sei er kurz einzeln besprochen.

Indikator 247.

	pH	Norm. des NaCl		
	7	0,5	1	2
Untersuchte Isobathmen:	11,25	0,5	1	2
	12,2	0,5	1	2

Abb. 2a zeigt die Isobathmen bei pH = 7[4]; es ist mit *zunehmendem Salzgehalt* bei gleichbleibendem Maximum der sauren Form eine *Verminderung von E* zu beobachten. Aus den Aufnahmen bei den anderen pH-Stufen geht ebenfalls eine Verminderung der Farbtüchtigkeit hervor, wobei aber zusätzlich das *Maximum der basischen* Form zu *niedereren Wellenlängen* verschoben wird. Trägt man wie in I die verschiedenen Isobathmen für *einen* Salzgehalt in ein Diagramm ein, so ergibt sich, daß Grenzkurve und Isobathmen sich nur noch bei 0,5 n Salz im isosbestischen Punkt schneiden (Abb. 2b). Abb. 2c zeigt den völlig anomalen Kurvenverlauf bei 1 n NaCl. Die Verschiebung von $pH_{1/2}$ läßt sich somit nur für 0,5 n NaCl berechnen; Indikator 247 scheidet daher zur Messung stark salzhaltiger Lösungen aus.

Indikator 248.

	pH	Norm. des NaCl		
	7	0,5	1	2
Untersuchte Isobathmen:	11,25	0,5	1	2
	12,2	0,5	1	2

Als gemeinsame Eigenschaft bei verschiedenem pH zeigt 248 bei *erhöhtem Salzzusatz* ein *Ausblassen*. Die Absorptionsmaxima werden aber *nicht* verschoben. Interessant ist der Kurvenverlauf bei pH = 11,25 in 2 n NaCl (Abb. 2d); einen derart flachen Verlauf zeigen auch die anderen Absorptionskurven in der Nähe des Umschlagspunktes, besonders bei noch höherem Salzgehalt. Es wurden Lösungen bis zu 4 n NaCl untersucht. Während die Kurven von 0,5 bis 2 n NaCl alle durch einen isosbestischen Punkt gehen und daher zur Bestimmung des Salzfehlers herangezogen werden können, haben Lösungen mit über 2 n Salzgehalt anomalen Kurvenverlauf und scheiden somit aus. $pH_{1/2}$ verschiebt sich

[4] Soweit die Abbildungen nur graduelle Unterschiede zeigen, ist auf ihre Gesamtwiedergabe verzichtet; Originale in *O. Leberl*, Dissertation Wien 1949.

mit *wachsendem Salzgehalt* zu *tieferen Werten*, das heißt: die in salzhaltigen Lösungen gefundenen Werte sind um den Betrag der Verschiebung zu *erhöhen*. Diese Korrektur ist natürlich nur dann richtig, wenn es sich um eine subjektive (visuelle) pH-Bestimmung handelt; nur dabei wird ja das Mischungsverhältnis der beiden Grenzfarben und somit direkt α bzw. der Abstand der untersuchten Lösung von $pH_{1/2}$ gemessen. Bei Verwendung einer objektiven Messung der Absolutwerte der Extinktion ist das Vorzeichen der Korrektur nach anderen Gesichtspunkten zu bestimmen: Als Beispiel ist in Abb. 2e die Eichkurve von 248 mit dem *Lange*-Kolorimeter angeführt. 248 erleidet durch Salzzusatz eine Verminderung seiner Farbtüchtigkeit, das heißt es werden tiefere Extinktionswerte gefunden, als der Eichkurve entspricht. Tiefere Werte bedeuten aber größeres pH, somit ist hier eine *negative* Korrektur von rund — 0,03 pH anzubringen.

Indikator 567.

	pH	Norm. des NaCl		
	7	0,5	1	2
Untersuchte Isobathmen:	11,5	0,5	1	2
	12,2	0,5	1	2
	13,0	0,5	1	2

Während die Farbtüchtigkeit der sauren Grenzkurve von 567 bei Salzzusatz erhöht wird, zeigen die Isobathmen bei höherem pH, ähnlich wie bei 248, ein Ausblassen. Die Isobathmen schneiden sich bis pH = 13 und 2 n NaCl in einem isosbestischen Punkt. $pH_{1/2}$ verschiebt sich mit *wachsendem Salzzusatz* zu *höheren Werten*. Bei visuellen pH-Bestimmungen sind die gefundenen pH-Werte um den Betrag der Verschiebung zu *erniedrigen*. Bei Verwendung des *Lange*-Kolorimeters ist das Vorzeichen der Korrektur umzukehren: Durch das Ausblassen werden wohl kleinere Absorptionswerte gefunden (Abb. 2f); kleinere Werte bedeuten aber nun kleineres pH, die Korrektur muß also *positiv* sein und beträgt im Mittel + 0,04 pH.

Indikator 245.

	pH	Norm. des NaCl		
	7	0,5	1	2
Untersuchte Isobathmen:	11,25	0,5	1	2
	12,04	0,5	1	2
	13,0	0,5	1	2

245 zeigt bei *steigendem pH* und *steigendem Salzgehalt* ein *Ansteigen* der Farbtüchtigkeit (Abb. 2g); die Extinktionswerte bei pH = 7 bleiben etwa gleich. Isobathmen bis pH = 13 und 2 n NaCl schneiden sich in einem isosbestischen Punkt. $pH_{1/2}$ wird bei wachsendem Salzzusatz

zu tief gefunden, die visuelle Korrektur ist um den Betrag der Verschiebung *positiv*. Auch die Korrektur bei der objektiven pH-Messung im *Lange*-Kolorimeter ist *positiv*, da durch Erhöhung der Farbtüchtigkeit größere Absorptionswerte gefunden werden, als der Eichkurve entspricht (Abb. 2h); größere Werte bedeuten aber zu kleines pH; die notwendige Korrektur beträgt im Mittel + 0,05 pH.

Für besonders genaue Messungen an stark salzhaltigen Lösungen wird man eigene Eichkurven in Lösungen mit vergleichbaren Salzkonzentrationen aufnehmen müssen.

Tabelle 3 enthält die Halbwertstufen aller untersuchten Indikatoren, ohne und mit Salzzusatz und bei letzteren die anzuwendenden Korrekturen.

Tabelle 3. Halbwertstufen und Salzkorrektur.

Nr.	Indikator	Norm. des NaCl				Korrektur im *Lange*-Kolor.
		0,0	0,5	1,0	2,0	
247	Neutralblau R ...	11,22	—	—	—	—
248	Neutralblau B ...	11,29	+ 0,06	+ 0,11	+ 0,19	— 0,03
567	Chromechtorange R	11,71	— 0,03	— 0,08	— 0,10	+ 0,04
245	Lanacylviolett ...	12,12	+ 0,07	+ 0,12	+ 0,22	+ 0,05
531	Carbazolgelb W ..	~ 13,7	—	—	—	—
617	Chlorantinlichtblau GLN	~ 13,8	—	—	—	—
1015	Coelestinblau	~ 14,7	—	—	—	—

Zusammenfassung.

Im pH-Bereich 10 bis 15 wurden Halbwertstufen und Salzfehler für vier Indikatoren exakt, für drei weitere die Halbwertstufen graphisch aus den Isochromaten ermittelt.

Kinetische Untersuchung der Polymerisation des Vinylchlorids.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. W. Breitenbach und **A. Schindler.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 25. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Wir haben die Polymerisation des flüssigen Vinylchlorids eingehend untersucht und geben im folgenden einen Überblick über unsere wichtigsten Ergebnisse. Eine ausführliche Veröffentlichung wird in Kürze erfolgen.

Wie schon früher festgestellt wurde, findet im Gegensatz zum Styrol eine rein thermische Polymerisation des Vinylchlorids nicht statt.[1] Zur Polymerisationsanregung wurden Benzoylperoxyd, o-Brombenzoylperoxyd und Dekalinhydroperoxyd verwendet.

1. Bei *Benzoylperoxydanregung* nimmt in dem untersuchten Bereich ($1 \cdot 10^{-5}$ bis $2 \cdot 10^{-3}$ Mole Benzoylperoxyd pro Mol Vinylchlorid, Polymerisationstemperaturen zwischen 20° und 70° C) die Polymerisationsgeschwindigkeit im Laufe der Reaktion bis zu sehr hohen Umsätzen ständig zu. Mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd auf 1 Mol Vinylchlorid bei 50° wird z. B. der Polymerisationsumsatz bis 20% gut durch die Beziehung: % Polymeres $= 1{,}94\,t + 0{,}223\,t^2$ (t = Reaktionsdauer in Stunden) dargestellt. Bei höheren Umsätzen wird die Geschwindigkeitszunahme schwächer.

2. Die *Geschwindigkeitszunahme* bei Anregung mit Benzoylperoxyd ist ein bei Vinylpolymerisationen sehr häufig auftretender Effekt. Es erscheint bemerkenswert, daß dieser Effekt nicht nur bei Bildung von im Monomeren löslichen Polymeren (z. B. Styrol), sondern auch beim Vinylchlorid auftritt, wo das Polymere im Monomeren praktisch unlöslich ist. Allerdings quillt das Polyvinylchlorid im Vinylchlorid, so daß mit steigendem Umsatz ein immer größerer Bruchteil der Reaktion in der gequollenen Polyvinylchloridphase stattfindet.

3. Die *Anfangsgeschwindigkeit* nimmt mit steigender Peroxydkonzentration zu. Es gelten z. B. mit guter Annäherung folgende Beziehungen (v_A = Anfangsgeschwindigkeit in % Umsatz pro Stunde) bei 40°: $v_A = 155 \cdot c^{0{,}75}$; bei 60°: $v_A = 131 \cdot c^{0{,}50}$ (c = Peroxydkonzentration in Molen pro Mol Vinylchlorid).

4. Die *Grundviskosität der Polymerisate* (gemessen in Tetrahydrofuran) und damit ihr mittlerer Polymerisationsgrad nimmt mit steigender Polymerisationstemperatur ab; sie ist aber praktisch unabhängig von der Peroxydkonzentration und vom Polymerisationsumsatz. Sie beträgt 0,35; 0,22; 0,15; 0,10; 0,077; 0,066 bei den bei 20°; 30°; 40°; 50°; 60°; 70° entstandenen Polymerisaten. Die plausibelste Erklärung für die bemerkenswerte Unabhängigkeit des mittleren Polymerisationsgrades von der Peroxydkonzentration ist die Annahme, daß das mittlere Molgewicht der Polymerisate durch eine Kettenübertragung zwischen wachsender Kette und Monomerem bestimmt ist.

5. *o-Brombenzoylperoxyd* ergibt eine etwa drei- bis viermal so große Polymerisationsgeschwindigkeit als Benzoylperoxyd, läßt aber die Grundviskosität der Polymerisate ungeändert.

6. *Dekalinhydroperoxyd* gibt nur eine sehr geringe Polymerisationsgeschwindigkeit und setzt auch die Grundviskosität der Polymerisate

[1] *J. W. Breitenbach* und *W. Thury*, Exper. **3**, 281 (1947).

herab, das heißt neben der Polymerisationsanregung verursacht es eine Abbruchsreaktion, deren Geschwindigkeit größer ist als die der Übertragungsreaktion mit dem Monomerem.

7. *Sauerstoff* verzögert die peroxydangeregte Polymerisation. *Chloranil* ist ein stark wirksamer Verzögerer. Bei der Polymerisationsanregung mit $1 \cdot 10^{-3}$ Molen Benzoylperoxyd bei 50° C setzen $5{,}5 \cdot 10^{-5}$ Mole Chloranil pro Mol Vinylchlorid die Polymerisationsgeschwindigkeit auf etwa ein Hundertstel des unverzögerten Wertes herab. Das Chloranil ist unter diesen Bedingungen nach etwa 17 Stunden praktisch völlig verbraucht. Aus dem Vergleich mit der unverzögerten Polymerisation ergibt sich, daß bei dieser die kinetische Kettenlänge mindestens zehnmal so groß ist als die mittlere Kettenlänge der Polymerisate, ein weiterer Beweis für das Stattfinden einer Kettenübertragung.

8. Von schwächer wirksamen Verzögerern wurden *1,4-Naphthochinon* und *2-Methyl-1,4-naphthochinon* untersucht. In Übereinstimmung mit früheren Befunden an Styrol besteht auch hier ein Zusammenhang zwischen verzögernder Wirkung und Normalpotential des Chinons. Das Naphthochinon mit dem höheren Normalpotential setzt Polymerisationsgeschwindigkeit und mittlere Kettenlänge der Polymerisate stärker herab als Methylnaphthochinon.

Über die Chlorexpunkte von Alkoholen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

H. Tschamler.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 26. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 28. April 1949.)

Im Laufe von systematischen Untersuchungen über die Mischbarkeit von *Chlorex* mit primären aliphatischen Alkoholen, gesättigten verzweigten aliphatischen Alkoholen, einem ungesättigten aliphatischen Alkohol, fettaromatischen Alkoholen, sowie verschiedenen Diolen und Glycerin fanden wir bemerkenswert charakteristische Verhältnisse.

Die reinsten uns zugänglichen Alkoholpräparate wurden über gebranntem Kalk und geglühtem $CuSO_4$ getrocknet, über gebranntem Kalk fraktioniert destilliert und sofort zur Bestimmung der „Chlorexpunkte“ (50 : 50 Vol.-%) verwendet.

Tabelle 1. „Chlorexpunkte" der verschiedenen Alkohole.

Nr.	Alkohol	Chlorexpunkt (°C)
1	Methylalkohol	keine Entmischung
2	Äthylalkohol	— 33,9
3	n-Propylalkohol	— 33,2
4	n-Butylalkohol	— 24,9
5	n-Amylalkohol	— 14,6
6	n-Hexylalkohol	— 11,8
7	n-Heptylalkohol	— 3,1
8	n-Octylalkohol	— 1,0
9	i-Propylalkohol	— 17,0
10	2-Methylpropanol-(1)	— 12,5
11	2-Methylbutanol-(4)	— 12,9
12	d-2-Methylbutanol-(1)	— 9,4
13	2-Methylpentanol-(1)	— 6,7
14	Methyldiäthylcarbinol	— 16,9
15	2-Methyl-5-oxyhexan	— 4,0
16	Allylalkohol	keine Entmischung
17	Benzylalkohol	keine Entmischung
18	β-Phenyläthylalkohol	keine Entmischung
19	Glykol	+ 113,8
20	2,4-Butandiol	+ 53,8
21	1,7-Heptandiol	+ 60,5
22	Glycerin	keine merkliche Mischbarkeit bis zum Sdp. von Chlorex

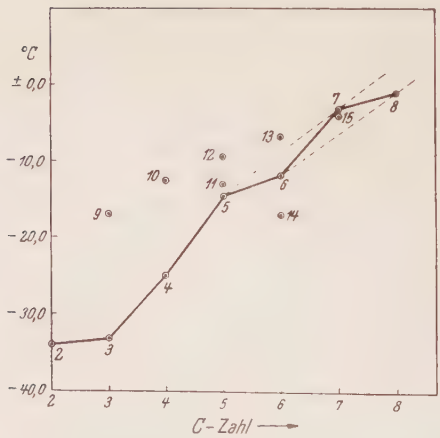


Abb. 1. Die „Chlorexpunkte" der geradkettigen und verzweigten gesättigten aliphatischen Alkohole.

Wir stellen demnach fest:

1. Da die „Chlorexpunkte" der homologen Reihe der primären aliphatischen Alkohole in beträchtlichen Temperaturintervallen zwischen denen der n-Paraffine[1] (zirka 18 bis 20° höher) und der α-Olefine[2] (zirka 22 bis 25° tiefer) liegen, können die „Chlorexpunkte" ohne Bedenken als *Reinheitskriterien* verwendet werden. Dies ist um so mehr von Bedeutung, da die sonst als charakte-

[1] *W. Trautvetter*, Dissertation Wien (1941).

[2] *H. Seifert*, Dissertation Wien (1946).

ristisches Reinheitskriterium verwendeten Erstarrungspunkte bei den ersten Gliedern dieser homologen Reihe bei sehr tiefen Temperaturen liegen und nur schwer genau bestimmbar sind (glasige Erstarrung, große Unterkühlung), während die „Chlorexpunkte" durch Abkühlung mit festem CO_2, größtenteils aber schon mit Eis-Kochsalz-Lösung erreicht werden können und die Entmischungspunkte sehr präzis innerhalb 0,1° feststellbar sind. Vom n-Amylalkohol an zeigen die „Chlorexpunkte" deutlich eine Oszillation.

2. Die Unterschiede in den „Chlorexpunkten" zwischen normaler und verzweigter Kette im Alkoholmolekül bis zur C-Zahl 6 (siehe Abb. 1) sind so groß, daß aus der Lage der „Chlorexpunkte" auf eine mögliche Art von Isomerenbeimengung geschlossen werden kann.

3. Auf Grund des wesentlich verschiedenen Mischungsverhaltens ist mit Hilfe von *Chlorex* eine Trennung zwischen

a) gesättigten und ungesättigten aliphatischen Alkoholen, bzw.

b) gesättigten aliphatischen und fettaromatischen Alkoholen möglich.

4. Die „Chlorexpunkte" der höheren Diole liegen offenbar um zirka 60 bis 65° über denen der entsprechenden Mono-Alkohole.

Konzentrierung der im sauren Bereich optimal wirksamen Phosphomonoesterase aus Oberhefe.

(Kurze Mitteilung.)

Von

O. Hoffmann-Ostenhof und **Elisabeth Putz.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 28. April 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 12. Mai 1949.)

Die im sauren Bereich (p_H 3,8 bis 4,2) optimal wirksame Phosphomonoesterase der Oberhefe wurde zuerst von *H. Albers* und *E. Albers*[1] nachgewiesen. Weitere Untersuchungen über dieses Enzym stammen von *Schäffner* und *Krumey*[2] sowie von *Kobayashi*.[3] Über eine weitergehende Reinigung und Konzentrierung dieses typischen Desmoferments scheint bisher noch nichts gearbeitet worden zu sein; das aktivste in der Literatur verzeichnete Präparat[1] zeigt eine Aktivität von 0,75 Phosphataseeinheiten PE nach *Albers* pro mg, wohingegen andere Phosphomonoesterasepräparate oft mehr als 100 PE/mg aufweisen.

---

[1] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **235**, 47 (1935).
[2] Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **255**, 145 (1938).
[3] J. Biochem. **24**, 369 (1936).

Es ist uns nun gelungen, mit einer Methode, welche eine Variation derjenigen von *Schäffner* und *Krumey*[2] darstellt, eine Reinigung und Konzentrierung des Ferments zu erreichen. Wir geben hier eine kurze Übersicht über die angewandte Methodik:

Frische Oberhefe (von der Ottakringer Brauerei bezogen) wird zunächst mit fester Kohlensäure eingefroren und 3 Tage im Eisschrank aufbewahrt. Dann wird das noch hart gefrorene Material möglichst fein verteilt auf Filtrierpapier einer langsamen Trocknung unterworfen. Mit Hilfe dieser Verbindung von Kryolyse und Autolyse ist es möglich, das äußerst fest an die Zellbestandteile gebundene Ferment in die Lyoform zu überführen. Das erhaltene Trockenpräparat wird nun 2 Stunden lang bei 35° mit der fünffachen Menge Wasser extrahiert, der Extrakt zentrifugiert und die überstehende Lösung 3 bis 4 Stunden gegen Wasser dialysiert. Anschließend werden inaktive Begleitstoffe durch Zugabe von 0,5-normaler Essigsäure ausgefällt. Der so erhaltene Rohsaft zeigt 5 PE/ccm bei einem Trockengewicht von etwa 50 mg, also 0,1 PE mg. Durch Einfrieren des Extrakts im Eisschrank koagulieren weitere Begleitstoffe; der flockige Niederschlag und das letzte Fünftel des auftauenden Rohsaftes wird verworfen. Die Aktivität des so behandelten Extraktes beträgt 0,2 PE/mg.

Der Extrakt wird nun in der Kälte (höchstens 5°) auf 50- bis 55%ige Methanolkonzentration gebracht, der entstandene Niederschlag schnellstens abzentrifugiert, in destilliertem Wasser aufgenommen und nach gutem Durchrühren und Stehenlassen über Nacht durch ein Glasfrittenfilter *Schott* G 4 filtriert. Die so erhaltene Lösung zeigt eine Aktivität von 100 PE/ccm bei einem Trockengewicht von 5 mg/ccm; die Aktivität pro mg ist also 20 PE.

Das auf diesem Wege erhaltene Fermentpräparat hat also eine etwa 25fach stärkere Wirksamkeit als die aktivste bisher in der Literatur beschriebene Zubereitung mit gleicher Wirkung. Es läßt sich ohne Verlust an Wirksamkeit über einen Monat im Eisschrank aufbewahren. Eine Überführung in ein Trockenpräparat ist bisher noch nicht gelungen.

Es soll hier noch erwähnt werden, daß das beschriebene Präparat gegenüber Hemmstoffen, wie z. B. den Chinonen, weitaus empfindlicher ist als weniger aktive Zubereitungen. So bewirkt Benzochinon in $4 \cdot 10^{-4}$ molarer Konzentration 42%ige Hemmung des hochaktiven Ferments gegenüber nur 15%iger Hemmung eines Präparats, wie wir es in unserer früheren Mitteilung[4] beschrieben hatten. Die entsprechenden Werte für Toluchinon in gleicher Konzentration sind 45% gegenüber 18%; für 4-Methoxytoluchinon 24% gegenüber 11%.

Versuche zu einer noch weitergehenden Reinigung sind in Vorbereitung.

[4] Mh. Chem. 79, 421 (1948).

Strukturanaloge krebserzeugender Verbindungen.

3. (kurze) Mitteilung:[1] 10-Chlor-1,2-benzanthracen.

Von

A. Müller und **F. G. Hanke.**

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 20. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juni 1949.)

Die 10-Halogen-1,2-benzanthracene dürften als Strukturanaloge des krebserzeugenden 10-Methyl-1,2-benzanthracens insofern Interesse beanspruchen, als sie vielleicht, nach Analogien mit biologisch anders wirksamen Verbindungen im Zusammenhang mit der isomorphen Vertretbarkeit von Halogen und Methyl nach dem Hydridverschiebungssatz von *Grimm*, antagonistische Eigenschaften gegenüber dem 10-Methyl-1,2-benzanthracen (und möglicherweise auch anderen krebserzeugenden 1,2-Benzanthracenderivaten) besitzen könnten.[1]

Bezieht man die Anschauungen von *O. Schmidt*[2] auf den vorliegenden Fall, so sollte die Einführung des elektronenaffinen Substituenten Chlor statt Methyl durch Erniedrigung der Elektronendichte an der 10-Stellung zu einer Verringerung der krebserzeugenden Wirksamkeit führen. Ferner wäre im Sinne von *Schmidt* beim 10-Chlor-1,2-benzanthracen eine schwächere krebserzeugende Wirkung als beim Bromderivat vorauszusehen; denn Chlor müßte durch seine stärkere Neigung zur Anionbildung und durch seine kleinere Raumerfüllung gegenüber Brom die Elektronendichte weniger erhöhen.

Indessen soll nach *A. Lacassagne* und Mitarbeitern[3] 10-Chlor-1,2-benzanthracen auf der Nackenhaut der Maus krebserzeugend wirken, und zwar etwas schwächer als 1,2,5,6-Dibenzanthracen (und sich im übrigen als relativ wenig toxisch erweisen), dagegen soll 10-Brom-1,2-benzanthracen, in gleicher Weise geprüft, keine Papillome hervorrufen. Nach *A. Pullman*[4] wäre die „Voraussage" von *Schmidt* bezüglich des Chlors durch die Feststellung der krebserzeugenden Wirkung des 10-Chlor-1,2-benzanthracens entkräftet.

Das von *A. Lacassagne* und Mitarbeitern[3] dargestellte und untersuchte vermeintliche 10-Chlor-1,2-benzanthracen vom Schmp. 131° dürfte

---

[1] 1. Mitteilung: Mh. Chem. **79**, 327 (1948); 2. Mitteilung: Festschrift zum 400jährigen Bestand des öffentlichen Obergymnasiums der Benediktiner zu Kremsmünster, Kremsmünster 1949, S. 191.

[2] *O. Schmidt*, Z. physik. Chem., Abt. B **42**, 104 (1939); vgl. auch ibid. **39**, 68 (1938).

[3] *A. Lacassagne, N. P. Buu-Hoï, N. Hoan* und *G. Rudali*, C. R. Acad. Sci. Paris **226**, 1852 (1948).

[4] *A. Pullman*, C. R. Acad. Sci. Paris **225**, 740 (1947).

jedoch in Wirklichkeit ein nicht ganz reines 9,10-Dichlor-1,2-benzanthracen gewesen sein. Das bis jetzt noch nicht bekannte reine 10-Chlor-1,2-benzanthracen schmilzt, wie wir gefunden haben, bei 147 bis 148° und das 9,10-Dichlor-1,2-benzanthracen bei 132 bis 132,5°.[1]

Nach dem negativen Befund von *Lacassagne* und Mitarbeitern[3] beim 10-Brom-1,2-benzanthracen und in Analogie zum 3-Chlor-4-oxycumarin und 3-Brom-4-oxycumarin[5] ist in Übereinstimmung mit *Schmidt* zu erwarten, daß sich das wahre 10-Chlor-1,2-benzanthracen (unter den von den Autoren eingehaltenen Bedingungen) wahrscheinlich als nicht oder nur sehr schwach[6] krebserzeugend herausstellen wird.

Experimenteller Teil.[7]

Unter den von *Lacassagne* und Mitarbeitern angegebenen Versuchsbedingungen (8tägige Einwirkung von 4,3 Molen SO_2Cl_2 auf 1 Mol 1,2-Benzanthracen in 15,8 Molen CCl_4 bei Raumtemperatur) erhielten wir in wechselnder Menge — offenbar in Abhängigkeit von der Raumtemperatur, vom Reinheitsgrad des 1,2-Benzanthracens und vielleicht auch von anderen Einflüssen — neben anderen Reaktionsprodukten 10-Chlor-1,2-benzanthracen und 9,10-Dichlor-1,2-benzanthracen.

10-Chlor-1,2-benzanthracen. Gelbstichige Nadeln aus Alkohol oder Eisessig. Leicht löslich in Benzol, Chloroform, Kohlenstofftetrachlorid, Äther, weniger in Aceton. Schmp. 147 bis 148°. Unter dem Mikroskop beobachtet man bei etwa 120° eine Umwandlung in eine andere Kristallform (die auch aus organischen Lösungsmitteln zu erhalten ist).

$C_{18}H_{11}Cl$ (262,73). Ber. C 82,28, H 4,22, Cl 13,50.

Gef. C 82,1, 82,0, H 4,2, 4,0, Cl 13,3, 13,6.

Pikrat. Man vermischt heiße Lösungen von 10-Chlor1,2-benzanthracen und Pikrinsäure (Mole 1:6) in wenig Eisessig, saugt die nach Erkalten auskristallisierten roten Nadeln ab und wäscht mit wenig kaltem Benzol. Schmp. 153 bis 154°.

$C_{24}H_{14}O_7N_3Cl$ (491,83). Ber. N 8,54, Cl 7,21.

Gef. N 8,7, Cl 7,1, 7,1.

Beweis für die 10-Stellung des Chlors.[8] 10-Chlor-1,2-benzanthracen wurde mit CuCN (Mole 1 : 4) 6 Stunden auf 250 bis 260° erhitzt. Erwärmen des Reaktionsproduktes mit konz. HCl, Ausziehen mit Benzol, Waschen mit Na_2CO_3

[5] *P. Meunier, Ch. Mentzer* und *A. Vinet*, Helv. chim. Acta **29**, 1293, 1296 (1946).

[6] Bei den Versuchen mit 10-Brom-1,2-benzanthracen fanden *Lacassagne* und Mitarbeiter (l. c. 1853) immerhin bei einer einzigen unter 10 Mäusen ein Lungenadenom.

[7] Alle Schmelzpunkte sind korrigiert.

[8] Siehe hierzu *G. M. Badger* und *J. W. Cook*, J. chem. Soc. London 1939, 410. — *L. F. Fieser* und *E. B. Hershberg*, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1893 (1938).

nd Wasser, Umkristallisieren des Benzolrückstandes aus Eisessig. Schmp. 87 bis 188° (Bräunung) für sich oder im Gemisch mit einem nach *Badger* nd *Cook*[8] aus 10-Brom-1,2-benzanthracen dargestellten Vergleichspräparat on sichergestellter Struktur.

$C_{19}H_{11}N$ (253,19). Ber. C 90,09, H 4,38, N 5,53.
Gef. C 89,8, H 4,2, N 5,6.

9,10-Dichlor-1,2-benzanthracen.[1] Hellgelbe Nadeln aus Alkohol. Löschkeitsverhältnisse ähnlich wie bei 10-Chlor-1,2-benzanthracen. Schmp. 32 bis 132,5° (aus Alkohol). Wir haben auch eine bei etwa 127° chmelzende Modifikation beobachtet.

$C_{18}H_{10}Cl_2$ (297,17). Ber. C 72,75, H 3,39, Cl 23,86.
Gef. C 72,5, H 3,5, Cl 23,6, 23,9.

Zur Bromierung der Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen.

(Kurze Mitteilung.)

Von
K. Kratzl.

Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 31. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1949.)

In den vorangegangenen Arbeiten[1] wurden sowohl bei Ligninsulfosäure als auch bei verschiedenen Modellsubstanzen nach Bromierung n $CHCl_3$ unter Wasserausschluß Di- und Tribromacetaldehyd isoliert. Bei alkalischer Behandlung der rohen Bromierungsprodukte konnte Bromoform[2] erhalten werden. In neuen Versuchen haben wir auch noch Dibromacetaldehyddiäthylacetal nachweisen können. Vor allem der letzte Befund ließ Zweifel aufkommen, ob diese Produkte überhaupt aus dem Lignin bzw. den Modellsubstanzen stammen, da eine Äthyl- bzw. Äthoxylgruppe in keiner der Verbindungen vorhanden ist. Da wir außerdem in sorgfältig gereinigtem, von Alkohol befreitem Chloroform vom Schmp. — 65,1° (Lit.-Schmp. — 63,5°) bromierten und — wie in der letzten Arbeit[3] angegeben — die Versuche sich schlecht reproduzieren ließen, lag der Gedanke nahe, daß ein anderer Einfluß die Bildung

---

[1] *K. Kratzl, Ch. Heck-Bleckmann* und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **80**, 271 (1949). — *K. Kratzl*, Mh. Chem. **78**, 173 (1948); Österr. Chemiker-Ztg. **49**, 43 (1948).

[2] *K. Kratzl* und *Ch. Bleckmann*, Mh. Chem. **76**, 185 (1946).

[3] *K. Kratzl, Ch. Heck-Bleckmann* und *K. Osterberger*, Mh. Chem. **80**, 272 (1949).

und Reproduzierbarkeit dieser, die bisherigen Grenzen der Haloformreaktion überschreitenden Resultate bedingt.

Dieser störende Einfluß konnte nun dahin aufgeklärt werden, daß immer dort, wo in Chloroform unlösliche Produkte vorhanden sind, diese nach Filtration bei Zimmertemperatur mit wenig Äther ausgewaschen wurden. Die Lösung, die $CHCl_3$ und etwas Äther sowie überschüssiges Brom und HBr enthält, wurde bei Zimmertemperatur im Vakuum eingeengt, wobei eine — unseres Wissens bei diesen Bedingungen noch nicht beobachtete — Reaktion, nämlich die Spaltung und offenbar teilweise Bromierung des Diäthyläthers einsetzt. Hierbei bilden sich auch Spaltprodukte, die beim Abdestillieren des $CHCl_3$ mit übergehen; denn nach der üblichen Reinigung des abdestillierten $CHCl_3$ durch Ausschütteln mit $NaHSO_3$, konz. H_2SO_4, NH_3, Na_2CO_3 und H_2O, wobei das Chloroform wiederum bis zum Schmp. $-64{,}7^\circ$ gereinigt wurde, konnte durch nochmalige Behandlung mit überschüssigem Brom daraus erneut Dibromacetaldehyddiäthylacetal isoliert werden. Über dessen Nachweis und anderer Acetale werden wir später berichten. Trotz der starken Verdünnung des Äthers mit Chloroform wird somit schon bei Zimmertemperatur Di- und Tribromacetaldehyd sowie das Dibromacetaldehyddiäthylacetal innerhalb kurzer Zeit gebildet.

Somit beruhen die bisherigen Schlüsse, bei welchen aus den isolierten bromhaltigen Aldehyden, Acetalen bzw. Bromoform auf eine Aldehydabspaltung aus Ligninsulfosäure bzw. ihren Modellsubstanzen geschlossen wurde, auf einem experimentellen Irrtum und müssen zurückgezogen werden. Die anderen Resultate der Bromierung, z. B. Isolierung und Identifizierung der bromierten Phenylpropankörper, bleiben aufrecht.

Aus Ligninsulfosäure sowie aus ihren alkalischen Hydrolyseprodukten und auch aus Zimtaldehyd und Zimtaldehydhydrosulfosäure konnten im Chloroform bei strengem Ausschluß von Äther bisher *keine* bromierten Acetaldehyde erhalten werden. In wäßriger Lösung hingegen wird, wie *K. Schwabe*[4] in neuester Zeit berichtete, durch elektrolytische Chlorierung der Ligninsulfosäure Di- und Trichloracetaldehyd gebildet. Bei alkalischer Halogenierung wurde $CHCl_3$, CHJ_3 und CBr_4 erhalten.[5]

Der von uns erbrachte Nachweis des Vorkommens einer polymeren Koniferylaldehydhydrosulfosäure[1] in der Ligninsulfosäure, der vorzugsweise auf deren *alkalischen* Hydrolyse zu Vanillin und Acetaldehyd beruht, wird durch diese Tatsachen nicht beeinflußt.

[4] Privatmitteilung.

[5] *E. E. Harris, E. C. Sherrard* und *R. L. Mitchell*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 889 (1934). — *A. W. Walde* und *R. M. Hixon*, J. Amer. chem. Soc. **56**, 2656 (1934).

Richtungsabhängige UV-Absorption von Kollagen.

(Kurze Mitteilung.)

Von

J. O. Fixl, O. Kratky und E. Schauenstein.

Aus dem Institut für theoretische und physikalische Chemie der Universität Graz.

(*Eingelangt am 26. Mai 1949. Vorgelegt in der Sitzung am 6. Juni 1949.*)

Kollagen der menschlichen Achillessehne in 40 μ dicken Mikrotomschnitten zeigt, in Wasser gequollen, nach Abzug der *Tyndall*-Streuung eine Absorptionskurve mit einem angedeuteten Maximum bei $\tilde{\nu} \sim 3750\ mm^{-1}$ und einem steilen Anstieg ab $4200\ mm^{-1}$. Dieser tritt bei allen Proteinen auf und kommt den peptidgebundenen aliphatischen Aminosäuren zu.

In Phosphatpuffer von pH = 9,4 beobachtet man eine Zunahme der Absorption im Maximumsgebiet um rund 50% und um bedeutend mehr im kurzwelligeren Bereich. Im Hinblick auf die Wahrscheinlichkeit eines orientierten Einbaues chromophorer Gruppen im Sehnenkollagen erschien es nunmehr von Interesse, die von *Scheibe*[1] im grundsätzlichen entwickelte und erstmalig auf Eiweißkörper angewendete Polarisations-UV-Spektrographie heranzuziehen.

Untersucht man die in pH = 9,4 gequollenen Schnitte mit linear polarisiertem Licht derart, daß der eine Vektor parallel zur Faserachse, der zweite normal dazu schwingt,[1] so tritt eine erhebliche Anisotropie in der Absorption auf. *Der parallel zur Faser schwingende Lichtvektor wird im Maximumsgebiet um etwa 40% stärker absorbiert als der senkrecht dazu schwingende.* Schwingen beide Vektoren unter 45° gegen die Faserachse, so tritt kein meßbarer Anisotropieeffekt auf.

Da im Kollagen das in seiner Absorption pH-abhängige l-Tyrosin höchstens in Spuren vorhanden sein kann und nach der chemischen Analyse[2] andere Aminosäuren mit pH-abhängiger Absorption nicht vertreten sind, wird der beobachtete pH-Effekt aller Wahrscheinlichkeit nach im wesentlichen auf die Enolisierung[3] eines chromophoren Bindungssystems zurückzuführen sein.

Diese Chromophore sind nach unseren bisherigen Ergebnissen der polarisationsoptischen Absorptionsspektrographie im Sehnenkollagen orientiert eingebaut. Über ihre Lage kann zunächst nur gesagt werden, daß diese als linear anzusehenden Resonatoren zu einem erheblichen

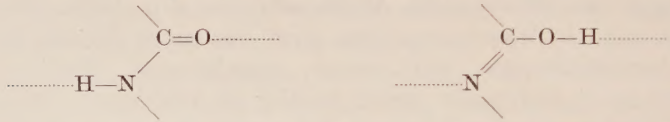
[1] Die verwendete Apparatur war im wesentlichen nach den Angaben von *G. Scheibe*, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **49**, 372 (1943), gebaut.

[2] *E. Baumgartner*, Dissertation Universität Bern, 1944.

[3] *E. Schauenstein*, *J. O. Fixl* und *O. Kratky*, Mh. Chem. **80**, 143 (1949).

Teil parallel zur Faserachse angeordnet sein müssen. Somit ergibt auch das ultraviolette Absorptionsspektrum einen grundsätzlichen strukturellen Unterschied zwischen Kollagen und Seidenfibroin, bei dem der zusätzliche Bindungschromophor unter Winkeln von etwa 40° zur Faserachse auftritt.[3] Dieser Unterschied in der Struktur konnte bisher nur auf Grund röntgenographischer Messungen wahrscheinlich gemacht werden.[4, 5]

Eine eingehende Analyse der gewonnenen Spektren ist im Gange. Weitere Untersuchungen erfolgen einerseits in Richtung auf eine quantitative Bestimmung der vom enolisierbaren „Bindungschromophor"[6]



und den eventuell absorbierenden Aminosäuren beigesteuerten Inkremente sowie anderseits auf eine genauere Lagebestimmung der Chromophore.

Wir danken Herrn Doz. Dr. *Ratzenhofer* (Pathol. Inst. der Universität Graz) für die liebenswürdige Beistellung der Präparate.

[4] *O. Kratky* und *A. Sekora*, J. makromol. Chem., 3. Reihe **1**, 113 (1943).
[5] *T. W. Astbury*, vgl. *O. Kratky* und *H. Mark*, Fortschr. Chem. organ. Naturstoffe, Bd. I, S. 314ff. Wien. 1938.
[6] *K. Wirtz*, Z. Naturforschung **2** b, 94 (1947).

Herausgeber: Akademie der Wissenschaften, Wien I, Dr.-Ignaz-Seipel-Platz 2. — Verlag: Springer-Verlag, Wien I, Mölkerbastei 5. — Für den Inhalt verantwortlich: Pd. Dr. F. Galinovsky, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Sitzung erscheint (in Kommission beim Springer-Verlag, Wien I). Die Sitzungstage des laufenden Jahres sind auf dem Umschlag der Monatshefte abgedruckt. Für die während der Ferien einlaufenden Manuskripte ist die Vorsorge getroffen (Beschluß der Klasse vom 21. November 1946), daß sie von einem Mitglied der Kommission geprüft und in Druck gegeben werden, während die Vorlage in der ersten folgenden Klassensitzung nachträglich erfolgen kann, so daß in der Drucklegung geeigneter Manuskripte eine Verzögerung nicht eintritt.

6. Die Drucklegung erfolgt grundsätzlich in der Reihenfolge des Einlaufs, sofern die Korrekturen pünktlich erledigt werden.

7. Kurze Mitteilungen (Umfang bis zu 2 Druckseiten der Monatshefte), deren Inhalt ein besonders rasches Erscheinen rechtfertigt, können außerhalb der normalen Reihenfolge in das gerade im Druck befindliche Heft eingereiht werden. Für Einsendung, Prüfung und Aufnahme gilt sonst Ziffer 5.

8. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes durch die Mathematisch-Naturwissenschaftliche Klasse das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

9. Die Verfasser erhalten vom Verlag eine Fahnenkorrektur. Mit den korrigierten Fahnen ist das Manuskript an den Verlag zurückzusenden, das bei der Akademie der Wissenschaften in Wien verwahrt wird. Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden.

10. Die Verfasser erhalten von ihrer Arbeit 75 Sonderdrucke unentgeltlich und können bis zu 125 Exemplare gegen angemessene Entschädigung vom Verlag beziehen, wenn diese bei Rücksendung der Fahnenkorrektur bestellt werden. Die Kosten hierfür sind im eigenen Interesse vorher beim Verlag zu erfragen.

11. Für die Sicherung oder Veröffentlichung solcher wissenschaftlicher Arbeiten, die für die „Monatshefte" aus äußeren Gründen nicht in Frage kommen, stehen noch folgende Einrichtungen der Akademie zur Verfügung:

a) Zur Sicherung von Prioritätsrechten nimmt die Akademie versiegelte Schreiben zwecks befristeter oder unbefristeter Hinterlegung entgegen.

b) Umfangreiche Arbeiten, auch solche von zusammenfassendem Charakter, Monographien o. ä. können der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Klasse zur Veröffentlichung im Rahmen der hierfür vorgesehenen „Denkschriften der Österreichischen Akademie der Wissenschaften" vorgelegt werden. Diese Beiträge werden in Zukunft gesondert betitelt, gebunden und einzeln käuflich herausgegeben werden.

12. Zur raschen Veröffentlichung ihrer Arbeiten können die Autoren durch möglichst knappe Fassung der Texte selbst am wirkungsvollsten beitragen.

Die Herausgeber und die Schriftleitung behalten sich ausdrücklich das Recht vor, die von ihnen für nötig erachteten Kürzungen und Änderungen in den Texten vorzunehmen, sowie gegebenenfalls die Zusammenfassung mehrerer kürzerer Mitteilungen verwandten Inhalts zur Ersparung von Raum vorzuschlagen.

Herausgeber, Schriftleitung und Verlag

Fortsetzung von der II. Umschlagseite

Seite

Dworzak, R. und **H. Zellner.** Eine neue Darstellung von Milchsäurealdehyd in inaktiver und optisch-aktiver Form 406

Konopik, N. und **O. Leberl.** Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15. II. Mitteilung: Halbwertstufen und Salzfehler der Indikatoren 420

Breitenbach, J. W. und **A. Schindler.** Kinetische Untersuchung der Polymerisation des Vinylchlorids. (Kurze Mitteilung.)..... 429

Tschamler, H. Über die Chlorexpunkte von Alkoholen. (Kurze Mitteilung.) 431

Hoffmann-Ostenhof, O. und **Elisabeth Putz.** Konzentrierung der im sauren Bereich optimal wirksamen Phosphomonoesterase aus Oberhefe. (Kurze Mitteilung.)..... 433

Müller, A. und **F. G. Hanke.** Strukturanaloge krebserzeugender Verbindungen. 3. (kurze) Mitteilung: 10-Chlor-1,2-benzanthracen 435

Kratzl, K. Zur Bromierung der Ligninsulfosäure und ihrer Modellsubstanzen. (Kurze Mitteilung.) 437

Fixl, J. O., O. Kratky und **E. Schauenstein.** Richtungsabhängige UV-Absorption von Kollagen. (Kurze Mitteilung.) 439

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe

Herausgegeben von

L. Zechmeister

California Institute of Technology, Pasadena

Erster Band

Bearbeitet von H. Bredereck, H. v. Euler, I. M. Heilbron, T. P. Hilditch, O. Kratky, H. Mark, F. Schlenk, F. S. Spring, A. Stoll, E. Wiedemann, G. Zemplén.

Mit 41 Abbildungen im Text. VI, 371 Seiten. 1938

Zweiter Band

Bearbeitet von Y. Asahina, Ch. Dhéré, K. Freudenberg, C. R. Harington, E. L. Hirst, F. Kuffner, H. Rudy, E. Späth, G. Tóth, L. Zechmeister, G. Zemplén.

Mit 24 Abbildungen im Text. VII, 366 Seiten. 1939

Dritter Band

Bearbeitet von R. J. Anderson, O. Diels, F. G. Fischer, L. Pauling, W. Siedel.

Mit 10 Abbildungen im Text. VI, 252 Seiten. 1939

Der erste bis dritte Band sind vergriffen.
Ungeänderter Neudruck in Vorbereitung. Erscheint voraussichtlich Ende 1949.

Vierter Band

Mit 47 Abbildungen im Text. VIII, 499 Seiten. 1945

S 96.—, sfr. 64.—, $ 14.90

Inhaltsverzeichnis: Tschesche, R., Die Chemie der pflanzlichen Herzgifte, Krötengifte, Saponine und Alkaloide der Steroidgruppe. — Wieland, Th. und Irmentraut Löw, Zur Biochemie der Vitamin B-Gruppe (Pantothensäure und Vitamin B_6). — Purrmann, R., Pterine. — Schramm, G., Die Biochemie der Virusarten. — Bernhard, K., und H. Lincke., Biologische Oxydationen. — Trurnit, H. J., Über monomolekulare Filme an Wassergrenzflächen und über Schichtfilme.

Fünfter Band

Mit 34 Abbildungen im Text. VIII, 417 Seiten. 1948

S 112.—, sfr. 48.80, $ 11.20; geb. S 120.—, sfr. 52.20, $ 12.—

Inhaltsverzeichnis: Karrer, P., Carotinoid-epoxyde und furanoide Oxyde von Carotinoidfarbstoffen. — Fox, D. L., Some Biochemical Aspects of Marine Carotenoids. — Haagen-Smit, A. J., Azulenes. — Hilditch, T. P., Recent Advances in the Study of Component Acids and Component Glycerides of Natural Fats. — Hassid, W. Z. and M. Doudoroff, Enzymatically Synthesized Polysaccharides and Disaccharides. — Pacsu, E., Recent Developments in the Structural Problem of Cellulose. — Brauns, F. E., Lignin. — Deulofeu, V., The Chemistry of the Constituents of Toad Venoms. — Geiger, E., Biochemistry of Fish Proteins. — Beadle, G. W., Some Recent Developments in Chemical Genetics. — Rasmussen, R. S., Infrared Spectroscopy in Structure Determination and its Application to Penicillin.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung

Printed in Austria